



Approche sans orbitale des plasmas denses

Flavien Lambert

► To cite this version:

Flavien Lambert. Approche sans orbitale des plasmas denses. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00167424

HAL Id: tel-00167424

<https://theses.hal.science/tel-00167424>

Submitted on 20 Aug 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Paris-Sud - U.F.R Scientifique d'Orsay
École doctorale Constituants élémentaires-Systèmes complexes

Thèse de doctorat en sciences de l'université Paris XI, Orsay

Discipline : Physique

Flavien Lambert

A pproche sans orbitale des plasmas denses

Directeurs de recherche

Jean Clérouin, *Commissariat à l'Énergie Atomique*

Gilles Maynard, *Université Paris XI*

Thèse soutenue le 6 juillet 2007 devant

Thomas Blenski, Rapporteur

Claude Deutsch, Rapporteur

Claude Guet

Jean-Pierre Hansen, Président

Ce mémoire a été réalisé grâce à la classe *memoir* sous L^AT_EX 2_ε.

Remerciements

Contrairement à ce que j'ai pu entendre de nombreux docteurs, je pense qu'un travail de thèse — tout comme la recherche d'ailleurs — est avant tout une expérience humaine « collective » et non pas solitaire. Les connaissances scientifiques produites sont certes le fruit de réflexions personnelles ou de longues heures passées devant son écran mais je considère que cette aventure est en premier lieu jalonnée de rencontres et de personnes qui ont le plaisir de *transmettre* à la fois leurs connaissances et leur motivation.

En ce sens, ces quelques années ont été des plus enrichissantes et c'est pourquoi mes premiers remerciements vont, bien évidemment, à Jean CLÉROUIN qui a constamment affiché un enthousiasme débordant et communicatif que je n'avais que rarement rencontré jusqu'alors. Nos contacts *journaliers* ont toujours été pour moi un plaisir, j'espère partagé, que ce soit dans les domaines purement scientifiques ou dépassant ce cadre. Avec le recul de ces quelques années, bien que je ne souhaitais pas me lancer dans une thèse, j'en suis finalement ravi et cette satisfaction est en partie due à Jean.

Si la thèse est faite de rencontres, j'ai eu la chance d'avoir croisé le chemin de Stéphane MAZEVET. Outre l'opportunité d'avoir passé, grâce à lui, quelques temps au prestigieux laboratoire de Los Alamos, il a toujours été d'excellents conseils scientifiques et ce fut une grande fierté que de travailler en sa compagnie. J'espère qu'il ne me tiendra pas rigueur du magnifique La Quinta Hotel à côté des autoroutes et des voies ferrées que j'avais dégoté à Denver !

Le CEA ayant choisi d'avoir une gestion des thèses bicéphale, Gilles MAYNARD a été également mon directeur de thèse, du côté universitaire. Il a montré un intérêt soutenu et régulier à mes travaux, et, m'a toujours accueilli avec gentillesse lors de nos rencontres.

Je suis flatté d'avoir pu réunir un jury composé de scientifiques aussi renommés, rencontrés, pour certains, durant mon parcours. Je remercie mes rapporteurs, Thomas BLENSKI et Claude DEUTSCH, pour leurs remarques et commentaires ciselés qui ont permis d'améliorer grandement la teneur et la rigueur de ce mémoire. Jean-Pierre HANSEN m'a offert l'opportunité de découvrir la célèbre université de Cambridge, ses scientifiques reconnus mais également son histoire de par mon séjour au King's college. Cette expérience reste l'un de mes souvenirs les plus marquants. Mes remerciements vont également à Claude GUET qui malgré son ascension dans la hiérarchie du CEA m'a fait l'honneur de suivre ponctuellement mon travail.

J'ai pu particulièrement apprécier l'ambiance au sein du Service de Physique de la Matière Condensée à Bruyères Le Châtel dirigé par Gilles ZÉRAH. La multitude des sujets traités et la maîtrise qu'en avaient mes collègues ont pu rassasier mon appétit scientifique. Mais je remercie également Bernard, Carole, Emmanuel, Émeric, François, Gabriel (quand il était là), Gérald, Jean-Bernard, Johann (lui aussi a aimé le La Quinta), Laurianne, les deux Nicolas et Stéphane pour les déjeuners enflammés sur la politique

ou le foot (un peu moins enflammés...).

Les domaines que j'ai abordés m'ont également permis de collaborer tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des frontières de mon laboratoire. En plus de mes collègues du Laboratoire de Plasmas Denses et physique Statistique que je remercie chaleureusement, je tiens à témoigner du plaisir de travailler, jusqu'à la rédaction d'un article en commun, avec Jean-François DANIEL, Luc KAZANDJIAN et Dominique GILLES.

Pour faire la transition entre les remerciements « dans la sphère scientifique » et ceux « dans la sphère privée » — la limite entre ces deux catégories étant particulièrement floue, plusieurs personnes citées pourraient se trouver au sein des deux catégories — je tenais à saluer Vanina RECOULES qui en est le symbole, étant pendant mon séjour à la fois scientifique et mère à plein temps. Les quelques minutes de discussion avec sa petite famille le samedi matin sur le marché de Port Royal furent toujours un plaisir.

En dehors du CEA, je tenais à exprimer ma gratitude à Yves CHARON et Jean-Paul FORTIN-RIPOCHE pour m'avoir ouvert les portes de l'enseignement, le premier au sein de l'université Paris VII et le second au Lycée Buffon. Transmettre ma passion des sciences, notamment de la physique, a toujours été une joie sans faille.

Résumer en quelques phrases mes sentiments vis-à-vis de Delphine est peine perdue. Même si minimiser l'influence du travail sur la vie privée a toujours été l'une de mes prérogatives, les aléas de l'un entraîne souvent l'autre dans son sillage. Malgré les interrogations et les doutes, elle est toujours restée à mes côtés. Ne pas me lever le matin avec elle, y compris à 5h42, et l'accueillir le soir m'est inimaginable.

Malgré l'éloignement et le travail, notre amitié avec Lolo, Grom & Cush, Titi & Madar (et les deux petites), Kiki et Chef a su perdurer grâce notamment aux courriels sur le Knal. J'espère qu'ils sont aussi conscients que moi de l'importance de notre amitié lorsque la vie réserve certaines surprises.

Je finirai ces remerciements par une pensée pour ma famille, mes parents et mes deux petites soeurs, mais aussi les *nombreuses* personnalités de la tribu DIJOURD. Ma mère m'a dit, lorsque je fus diplômé ingénieur, qu'elle ne savait pas vraiment ce que je faisais. Quatre ans plus tard, je pense malheureusement que ni ce mémoire, ni l'exposé ne l'éclaireront. La fin est réservée à la personne qui a également œuvré à cette formation scientifique, mamie Lucienne. En m'offrant le gîte et le couvert, il y a onze ans de cela, elle a sûrement contribué à ce travail.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Jean CLÉROUIN au sein du
Laboratoire de Plasmas Denses et physique Statistique
Service de Physique de la Matière Condensée
Département de Physique Théorique et Appliquée
Direction d'Île de France
Commissariat à l'Énergie Atomique
91680 Bruyères Le Châtel.

Résumé

Les propriétés microscopiques des plasmas chauds et denses — plasmas couplés — constituent un domaine d'étude essentiellement exploré par les théories de physique classique telles que le plasma à une composante, théorie basée sur un certain nombre de paramètres ajustables, en particulier l'ionisation.

Nous nous proposons, dans ce travail de thèse, d'aborder cette thématique par une approche sans paramètre basée sur le couplage cohérent de la dynamique moléculaire classique des noyaux et de la théorie de la fonctionnelle de la densité sans orbitale pour les électrons. La composante électronique est ainsi représentée par une énergie libre semi-classique dont la seule variable pertinente est la densité locale.

Ce modèle a été validé par comparaison avec une méthode *ab initio*, la dynamique moléculaire quantique, qui décrit également le fluide électronique par une énergie libre mais exprimée au moyen d'une théorie quantique de particules indépendantes. Suite à cette validation, la dynamique moléculaire sans orbitale a été mise à profit pour évaluer l'équation d'état, à l'équilibre thermodynamique, de plasmas de bore et de fer à très haute température et densité. De plus, des comparaisons avec les modèles classiques ont été entreprises sur les propriétés structurales et dynamiques. Enfin, les lois de mélange d'équations d'état ou de coefficient de transport ont été vérifiées par simulation directe d'un plasma constitué de deutérium et de cuivre.

Mots-clé Plasma, dynamique moléculaire, DFT, approximation de THOMAS-FERMI, équation d'état, coefficient de transport, mélange

Abstract

The microscopic properties of hot and dense plasmas stays a field essentially studied thanks to classical theories like the One Component Plasma, models which rely on free parameters, particularly ionization.

In order to investigate these systems, we have used, in this PhD work, a semiclassical model, without free parameters, that is based on coupling consistently classical molecular dynamics for the nuclei and orbital free density functional theory for the electrons. The electronic fluid is represented by a free energy entirely determined by the local density.

This approximation was validated by a comparison with an *ab initio* technique, quantum molecular dynamics. This one is identical to the previous except for the description of the free energy that depends on a quantum-independent-particle model. Orbital free molecular dynamics was then used to compute equation of state of boron and iron plasmas in the hot and dense regime. Furthermore, comparisons with classical theories were performed on structural and dynamical properties. Finally, equation of state and transport coefficients mixing laws were studied by direct simulation of a plasma composed of deuterium and copper.

Keywords Plasma, molecular dynamics, DFT, Thomas-Fermi approximation, equation of state, transport coefficient, mixture

Sommaire

1	Introduction	1
2	En route vers la dynamique moléculaire sans orbitale...	5
2.1	Réduction du problème à N-corps	6
2.1.1	Description d'un plasma en physique statistique quantique . . .	6
2.1.2	Approximation de BORN-OPPENHEIMER	7
2.1.3	Composante nucléaire	8
2.2	Le problème quantique à N_e -corps	9
2.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	9
2.2.2	Décomposition de l'énergie libre	11
2.2.3	Approche de KOHN & SHAM	12
2.2.4	Approche sans orbitale	14
3	Implémentation numérique	25
3.1	Atome moyen	25
3.1.1	Modèle de l'atome moyen sans orbitale	26
3.1.2	Grandeurs thermodynamiques dans le modèle AAM	26
3.1.3	Résolution numérique	28
3.2	Modélisation des systèmes désordonnés	29
3.2.1	De l'énergie libre au tenseur des contraintes	29
3.2.2	Dynamique moléculaire	36
3.2.3	Approximation adiabatique et minimisation	42
3.3	Parallélisation ou « comment être asocial... »	45
3.4	Régularisation du potentiel nucléaire	48
3.4.1	De la nécessité d'une régularisation	48
3.4.2	Régularisation dans l'approche sans orbitale	50
3.4.3	Qu'en est-il pour la version tridimensionnelle ?	52
3.5	Conclusion	56
	Du microscopique au macroscopique...	59
4	De l'évaluation d'équations d'état	61
4.1	Du calcul de la pression...	61
4.1.1	Tenseur des contraintes d'une fonctionnelle locale	61
4.1.2	Évaluation de la pression dans le code OFMD	63
4.2	De la validité de l'approche sans orbitale : le cas du bore	63
4.3	Application à l'Hugoniot principal du fer : influence de la fonctionnelle	65

4.4	Conclusion	68
5	Vers un modèle classique équivalent : les propriétés structurales et dynamiques	69
5.1	Caractérisation d'un système classique	69
5.1.1	Définitions	69
5.1.2	Validation des diagnostics sur l'OCP	71
5.2	Système classique équivalent : du choix de l'ionisation	72
5.2.1	Propriétés structurales et dynamiques du fer	72
5.2.2	Propriété collective : la viscosité	77
6	De la conductivité électrique dans les plasmas denses	81
6.1	Conductivité électrique KUBO - GREENWOOD	81
6.2	Conductivité électrique ZIMAN	83
6.2.1	De la dérivation de la résistivité	83
6.2.2	Relation avec les théories à un centre	86
6.2.3	Quels sont les électrons mis en jeu ?	87
6.2.4	Aspects numériques	90
6.3	Comparaison du couple OFMD - ZIMAN aux autres approches	91
6.3.1	Théories à un centre	91
6.3.2	QMD sur le bore	93
6.4	Conclusion	100
7	Étude d'un mélange dissymétrique	101
7.1	Modèles de mélange d'équations d'état	102
7.1.1	Modèle de mélange isotherme isobare	102
7.1.2	Modèle isotherme iso-densité électronique	105
7.2	Mélange D-Cu par l'atome moyen	106
7.2.1	Algorithme de convergence des pressions	106
7.2.2	Comparaison des deux modèles de mélange	107
7.3	Mélange D-Cu par dynamique moléculaire sans orbitale	108
7.3.1	Paramètres de simulation et relaxation	108
7.3.2	Résultats	109
7.3.3	Conclusion sur les mélanges d'équations d'état et sur l'influence de l'élément lourd	111
7.4	Qu'en est-il des coefficients de transport ?	113
7.4.1	Sur la résistivité du mélange	113
7.4.2	Propriétés statiques et dynamiques	116
7.5	Conclusion	119
8	Un premier pas vers d'autres échelles	121
A	Calcul de la dérivée fonctionnelle de la correction de gradients	125

B De Thomas-Fermi à Yukawa	127
B.1 Linéarisation de la théorie THOMAS-FERMI	127
B.2 Limite de non polarisabilité : l'OCP	129
C Sommes d'Ewald	131
C.1 Préliminaires mathématiques	131
C.1.1 Résolution de l'équation de POISSON d'une gaussienne	131
C.1.2 Transformée de Fourier de la fonction erreur	132
C.2 Décomposition des interactions	133
C.3 Évaluation du terme d'écrantage	134
C.4 Sommes d'Ewald	135
C.5 Applications à un système périodique	136
C.5.1 Énergie potentielle	137
C.5.2 Force	137
C.5.3 Tenseur des contraintes	138
Bibliographie	139
Liste des publications	149

Liste des tableaux

1	Comparaison des ionisations « libre » et « polarisée » sur du fer à différentes températures et densités pour le modèle d'atome moyen THOMAS-FERMI. .	28
2	Comparaison des moments de la distribution de vitesse isocinétique et de BOLTZMANN	41
3	Évolution de la pression de l'aluminium à 5 eV et $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ en fonction de la taille de la grille électronique.	53
4	Énergies et pressions du fer à partir du modèle TFAAM pour les potentiels coulombiens et « norme conservée ».	55
5	Différences d'énergie et de pression par rapport à l'état de référence 10 eV et $22,5 \text{ g cm}^{-3}$	55
6	Paramètres de convergence des simulations $3e^-$ et $5e^-$ du bore à 1 eV et 20 g cm^{-3}	64
7	Conditions thermodynamiques de l'Hugoniot principal du fer de la SESAME # 2140	67
8	Coefficients de diffusion réduits de l'OCP de cette étude, de HANSEN [1] et de l'ajustement de DALIGAULT [2].	71
9	Paramètres des modèles OCP et YOCP pour le fer.	73
10	Coefficients de diffusion du fer obtenus par simulations OFMD et OCP. . .	77
11	Viscosités du fer par simulation OFMD et OCP.	79
12	Convergence de la résistivité avec le nombre d'atomes de simulation.	91
13	Comparaison des résistivités (193) et des pressions en fonction de la fonctionnelle d'échange & corrélation.	92
14	Comparaison des potentiels chimiques et « ionisations » en fonction de la fonctionnelle d'échange & corrélation.	92
15	Comparaison des calculs de résistivité Ziman OFMD, de PERROT [3] et KUBO - GREENWOOD de KWON [4].	93
16	Écart relatif des résistivités OFMD et QMD sur l'hydrogène.	93
17	Paramètres de calcul de conductivité KUBO - GREENWOOD par ABINIT . .	95
18	Potentiels chimiques moyens des simulations OFMD et QMD.	99
19	Conductivités du bore le long de l'isotherme à 4 eV obtenues par simulations OFMD et QMD.	99
20	Comparaison des deux modèles de mélange sur l'atome moyen pour un plasma D-Cu.	107

21	Ionisations de D et Cu par l'atome moyen avec un modèle de mélange isotherme isobare	108
22	Applications des modèles de mélange aux équations d'états obtenues par simulation OFMD.	110
23	Comparaison des énergies par atome de la simulation directe du mélange et de la loi de mélange	111
24	Densités partielles fournies par l'atome moyen et par simulation des corps purs	111
25	Résistivités des corps purs, D et Cu, aux densités partielles fournies par les deux lois de mélange d'équations d'état.	113
26	Fractions volumiques du deutérium et du cuivre provenant des lois de mélange d'équations d'état.	114
27	Mélange de résistivités de corps purs	115
28	Résistivités partielles et de mélange obtenues par les grandeurs d'excès. . .	116
29	États de charge fournis par la loi isotherme isobare pour le mélange D-Cu à 100 eV et 50 g cm^{-3}	116

Table des figures

1	Les différentes théories de constitution de la table SESAME	3
2	Densité électronique du fer selon divers modèles.. . . .	22
3	Évolution de l'énergie en fonction de la densité pour une structure cfc de l'aluminium	23
4	Comparaison des énergies totales et cinétiques des ensembles isocinétique et microcanonique	39
5	Comparaison des fonctions de distribution de paire des ensembles isocinétique et microcanonique	39
6	Comparaison des fonctions d'autocorrélation de vitesse des ensembles isocinétique et microcanonique.	40
7	Distributions de vitesse isocinétique et canonique.	41
8	Extensibilité de l'implémentation OFMD	48
9	État quantique monoélectronique et son pendant « pseudisé »	49
10	Densités électroniques radiales pour les différentes formes de potentiels . .	51
11	Potentiels nucléaires coulombien et régularisé	52
12	Coupe de la densité électronique pour trois rayons de coupure différents . .	53
13	Convergence de la pression avec le rayon de coupure de la régularisation d'un plasma d'hydrogène à 2,721 eV et 2,675 g cm ⁻³	54
14	Convergence de l'énergie avec le rayon de coupure de la régularisation. . .	56
15	Pression du bore le long des isothermes à 1 et 4 eV avec les modèles quantiques et sans orbitale	64
16	Extraits des positions atomiques du bore à 40 g cm ⁻³ , et, 1 et 4 eV	66
17	Pressions le long de l'Hugoniot principal du fer obtenues par simulations de QMD et OFMD, et de la table SESAME # 2140.	67
18	$g(r)$ et $Z(t)$ de l'OCP pour différentes constantes de couplage	71
19	Comparaison des $g(r)$ OFMD, OCP et YOCP pour deux plasmas de fer . .	73
20	$Z(t)$ de plasmas de fer par simulation OFMD et OCP	74
21	$Z(\omega)$ des simulations OFMD et OCP avec une constante de couplage adaptée aux oscillations OFMD.	75
22	$Z(t)$ du fer à 10 eV et 22,5 g cm ⁻³ par simulations OFMD et OCP avec deux types de constante de couplage.	76
23	$g(r)$ du fer à 10 eV et 22,5 g cm ⁻³ par simulation OFMD et OCP avec deux types de constante de couplage	76
24	Viscosité réduite de l'OCP pour différentes constantes de couplage	78

25	Autocorrélation de $\zeta^{\mu\nu}$ par simulations OFMD et OCP pour deux plasmas de fer.	79
26	Évolution des ionisations (193) et (197) de l'hydrogène	90
27	Convergence de la résistivité avec le rayon de coupure de la régularisation du potentiel coulombien nucléaire.	91
28	Exemple de conductivité électrique du bore obtenues par ABINIT et VASP	94
29	Conductivités électriques du bore le long de l'isotherme à 1 eV par dynamique moléculaire quantique et sans orbitale	95
30	Positions des noyaux de bore à 15 et 20 g cm ⁻³	96
31	Densités d'état pour deux configurations des noyaux, ordonnée et désordonnée, à 1 eV et 40 g cm ⁻³	97
32	Éléments de matrice de l'opérateur vitesse pour les configurations de noyaux ordonnée et désordonnée	98
33	Facteur de structure du bore à 1 eV, et, 15 et 20 g cm ⁻³ à partir de l'OCP effectif.	99
34	Description schématique du modèle isotherme isobare	104
35	Représentation schématique d'une particule de fluide dans les deux modèles de mélange d'équations d'état.	106
36	Pressions totales et d'excès des corps purs D et Cu, et, du mélange à partir des simulations OFMD	109
37	Évolution des pressions d'excès et totale en fonction du titre de cuivre . . .	112
38	Comparaison des fonctions de distribution de paire partielles des simulations OFMD et BIM.	117
39	Autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique pour le mélange D et Cu à 100 eV et 50 g cm ⁻³	118

Liste des symboles

FCI	Fusion par Confinement Inertiel
QMD	Quantum Molecular Dynamics, dynamique moléculaire quantique
DFT	Density Functional Theory, théorie de la fonctionnelle de la densité
AAM	Average Atom Model, atome moyen
EOS	Equation Of State, équation d'état
OFMD	Orbital Free Molecular Dynamics, dynamique moléculaire sans orbitale
OCP	One Component Plasma, plasma à une composante
YOCP	YUKAWA OCP, plasma à une composante YUKAWA
TF	Fonctionnelle d'énergie libre THOMAS - FERMI, sans échange & corrélation
PZ	Fonctionnelle locale incluant les énergies d'échange de DIRAC & de corrélation de PERDEW & ZUNGER
LDA	Local density Approximation, approximation de densité locale
TFAAM	THOMAS - FERMI Average Atom Model, atome moyen THOMAS - FERMI
N_i	Nombre de noyaux
Z_ℓ, M_ℓ	Numéro atomique et masse du noyau ℓ
$\mathbf{R}_\ell, \dot{\mathbf{R}}_\ell$	Position et vitesse du noyau ℓ
N_e	Nombre d'électrons
$n(\mathbf{r})$	Densité électronique locale
F^e	Énergie libre électronique, notée $F^e[n]$ dans le cadre de la DFT
n_i	Densité particulière des noyaux, c.-à-d. le nombre de noyaux par unité de volume
a	Rayon de WIGNER-SEITZ défini par $4\pi n_i a^3 = 3$
T_p	Période plasma définie par $2\pi(4\pi Z^2 n_i)^{-\frac{1}{2}}$, l'exposant \star indique que cette grandeur a été évaluée avec la charge provenant du modèle AAM et non avec le numéro atomique
Γ	Constante de couplage définie par $\Gamma = Z\beta a^{-1}$
$g(r)$	Fonction de distribution de paire, équation (155)

$Z(t)$	Fonction d'autocorrélation des vitesses, équation (157). Celle-ci est notée en italique par rapport au numéro atomique Z
$T - P$	Modèle de mélange d'équations d'état isotherme isobare
$T - n_e$	Modèle de mélange d'équations d'état isotherme isodensité électronique
\imath	nombre complexe $\sqrt{-1}$
$\mathbf{1}_{\{r \geq r_0\}}$	Distribution de HEAVISIDE non nulle pour $r \in [r_0; +\infty]$
$\mathcal{F}X(\mathbf{g})$	Transformée de FOURIER de la variable X de vecteur d'onde \mathbf{g} , définie par l'équation (78)
$\delta(x - a)$	Distribution de DIRAC de « variable » x , notée également $\delta_a(x)$
$\nabla_x f$	Gradient de la fonction f par rapport à la variable x

Pourquoi s'intéresser aux plasmas denses ?

Avec le développement récent d'installations LASER dédiées à la fusion par confinement inertiel (FCI), la physique des plasmas denses et chauds connaît un nouvel essor. Du fait de la variété de choix technologiques quant aux cibles pour ces installations, un grand nombre de situations physiques sont rencontrées, faisant intervenir une gamme de températures et de densités particulièrement vaste : du plasma cinétique, chaud et détendu pour l'ablateur, au plasma dense et chaud dans les conditions extrêmes atteintes lors de la phase d'allumage, en passant par le solide lors de la phase de compression.

Le dimensionnement de telles cibles repose sur la modélisation hydrodynamique, elle-même dépendante de paramètres microscopiques, en particulier de l'équation d'état, de la viscosité ou de la conductivité électrique du milieu. Malgré les nombreuses études qui leur ont été dédiées, nombre de ces données microscopiques sont encore dérivées de modèles « simples », tels que le plasma à une composante [5, 2, 6] ou les modèles Yukawa [7, 8, 9, 10]. Bien que ces théories s'avèrent performantes pour de nombreuses situations, elles souffrent d'une absence de justification des paramètres qui les régissent, notamment de la notion d'ionisation ou d'état de charge.

A l'opposé de ces modèles paramétrés, les approches *ab initio*, qui ne dépendent que de la nature des atomes présents dans le milieu, permettent de calculer les propriétés microscopiques de la matière par un traitement quantique des électrons couplés de manière consistante à la dynamique des ions, comme dans le cas de la dynamique moléculaire quantique (QMD)¹ [13]. Développées en premier lieu pour l'étude de l'état solide, du fait de son haut degré de symétrie, celles-ci sont maintenant considérées comme les méthodes de choix pour la caractérisation de la matière sous toutes ses formes [14].

Grâce à la mise en service de puissants moyens de calcul parallèle, la dynamique moléculaire quantique a pu être mise à profit, en particulier, dans l'étude de la matière dite « dense et chaude » [15, 16], conditions thermodynamiques dans lesquelles la température est de l'ordre de l'électron-volt et la densité inférieure à celle du solide.

1. Nous ne parlons pas ici des méthodes de résolution directe du problème quantique à N-corps telles que les techniques de Monte Carlo diffusif ou par intégrale de chemin [11, 12].

Malheureusement, celles-ci semblent constituer les limites actuelles des codes de calculs. En effet, la dynamique moléculaire quantique est basée sur un modèle de particules indépendantes pour les électrons. Les états électroniques à un corps y sont peuplés par une distribution de FERMİ-DİRAC. L'augmentation de température, jusqu'à celle atteinte dans la FCI par exemple, implique la prise en compte d'un nombre gigantesque de tels états, induisant des calculs hors de portée des machines massivement parallèles actuelles.

Afin de combler le fossé qui existe entre les techniques de dynamique moléculaire quantique et classique, à la fois en terme de modélisation et de temps de calcul, un schéma couplant, de manière consistante, une approche fonctionnelle de la densité (DFT) sans orbitale pour les électrons et la dynamique moléculaire classique pour les noyaux s'avère une voie prometteuse pour l'évaluation des propriétés microscopiques de la matière [17]. En effet, au sein de l'énergie du système électronique, système décrit par un modèle quantique de particules indépendantes, le seul terme faisant intervenir les états quantiques est l'énergie cinétique K qui s'exprime par

$$K = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}).$$

L'idée de l'approche sans orbitale est de faire fi des états quantiques et de déterminer une approximation de l'énergie cinétique uniquement en terme de la densité électronique. Pour ce faire, le gaz parfait de fermions peut servir de prototype puisque ce modèle implique une relation directe entre l'énergie par atome K , purement cinétique pour le gaz parfait, et la densité électronique moyenne n_e sous la forme

$$K = \frac{3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2}{10m_e} n_e^{\frac{5}{3}}.$$

L'application locale de cette relation conduit à une expression de l'énergie cinétique du fluide d'électrons en fonction de la densité électronique locale $n(\mathbf{r})$ selon

$$K = \frac{3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2}{10m_e} \int d\mathbf{r} [n(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}}.$$

La fonctionnelle d'énergie cinétique, clef de voûte de l'approche sans orbitale, a été particulièrement étudiée. Les théories les plus élaborées conduisent à une forme complexe, introduisant en particulier des noyaux non locaux [18, 19, 20]. L'utilisation de l'approche sans orbitale couplée à la dynamique moléculaire, dans un schéma de type CAR & PARRINELLO [21], a été mise à profit par PEARSON *et al* [22] pour étudier certaines propriétés des solides qui requièrent un nombre important d'atomes² telles que le spectre de phonons ou l'énergie de création de lacunes.

Du point de vue historique, l'utilisation de l'énergie cinétique sans orbitale est, en réalité, antérieure à l'avènement de la fonctionnelle de la densité comme une théorie formellement établie [23]. En effet, compte tenu de la difficulté des calculs quantiques, l'intérêt de traiter de manière statistique l'atome avait été évoqué dès les premières heures

2. Important au sens de calculs quantiques, c'est-à-dire quelques centaines. . .

de la physique quantique par THOMAS [24] et FERMI [25]. Cette approche à un centre, de type atome moyen (AAM), a été particulièrement employée dans le domaine des plasmas denses. Le modèle THOMAS - FERMI, initialement développé à température nulle, fut, par exemple, prolongé vers les températures non nulles et utilisé à l'aube de l'ère nucléaire aux États-Unis pour évaluer l'équation d'état (EOS) des plasmas denses par FEYNMAN, METROPOLIS et TELLER [26]. Malgré les progrès effectués depuis cette période concernant les équations d'état, ce modèle reste l'un des piliers des tables modernes comme l'indique la figure 1 qui représente les domaines thermodynamiques d'utilisation des différentes théories au sein de la table SESAME [27].

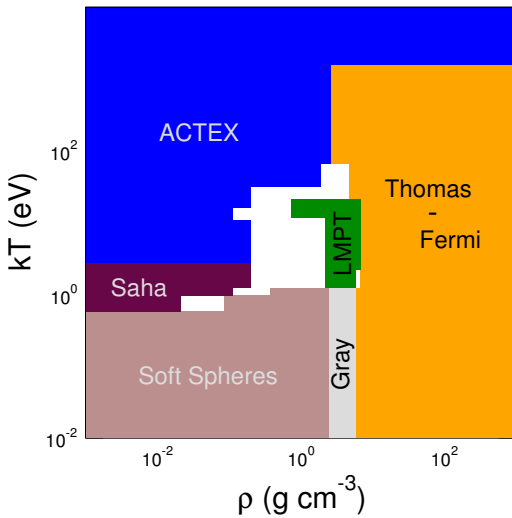


Figure 1 - Domaines thermodynamiques d'utilisation des différentes théories au sein de la table d'équation d'état SESAME. Le modèle THOMAS - FERMI est mis à profit dans le régime des hautes températures et densités.

La DFT sans orbitale fut également exploitée dans un contexte astrophysique comme dans les cas de l'hydrogène tiède par XU et HANSEN [28] ou des éléments plus lourds par PERROT [29], MORE [30], ou, FROMY, DEUTSCH et MAYNARD [31].

Les plasmas denses et chauds qui présentent les difficultés des systèmes précédents, température élevée et nombre de particules nécessaire à la statistique, ont été abordés par la méthode de dynamique moléculaire sans orbitale (OFMD) par ZÉRAH *et al* [32] et CLÉROUIN *et al* [33]. Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de cette investigation. L'objectif est d'appliquer les méthodes de dynamique moléculaire sans orbitale aux plasmas denses, dans des régions thermodynamiques recouvrant à la fois les domaines quantiques et classiques.

Dans un premier chapitre sont présentées les différentes étapes et approximations qui mènent de la théorie quantique à N-corps à la dynamique moléculaire sans orbitale, mettant en lumière la dérivation naturelle des approches sans orbitale à partir du modèle d'électrons indépendants. Le second chapitre expose les implémentations qui en ont été faites, avec une attention particulière portée sur le problème de la régularisation du

potentiel coulombien ainsi que sur les possibilités de parallélisation des calculs. Fort d'un outil de simulation performant, le code OFMD³, les chapitres suivants traitent des applications du programme en terme d'équations d'état, de propriétés structurales et de coefficients de transport. L'accent est notamment mis sur la comparaison avec les méthodes quantiques ainsi que sur la prédiction des paramètres régissant les modèles classiques.

L'idée générale qui sous-tend cette thèse est de justifier, grâce aux théories fondamentales sous-jacentes, les approximations nécessaires au passage aux échelles supérieures : quantifier le domaine de validité de l'approche sans orbitale grâce aux théories quantiques, permettant de gagner plusieurs ordres de grandeur en terme de temps de calcul, puis utiliser la dynamique moléculaire sans orbitale dans ce domaine pour, d'une part, contraindre les paramètres des modèles classiques et, d'autre part, vérifier, sans approximation, certains schémas de calculs comme les lois de mélange.

3. Nous utilisons l'appellation OFMD pour désigner, indifféremment, la théorie et son implémentation numérique.

En route vers la dynamique moléculaire sans orbitale...

« The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. »

Paul Adrien Maurice DIRAC

Au sein de ce chapitre sont énoncées les méthodes et théories utilisées dans l'étude des plasmas denses, avec une attention particulière sur les points communs entre les niveaux d'approximation successifs¹. Partant du modèle quantique qui induit une description intriquée des noyaux et des électrons, les composantes nucléaire et électronique sont séparées à travers l'approximation adiabatique. Les noyaux sont ensuite décrits de manière classique. L'exploration de l'espace des phases est opérée par dynamique moléculaire. La complexité du problème est ainsi réduite mais reste trop importante pour la caractérisation des propriétés des matériaux réels. Après l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité, son application à un modèle de particules indépendantes est explicitée, menant aux équations de KOHN - SHAM et à la dynamique moléculaire quantique. L'emploi de la QMD étant impossible à haute température et densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité sans orbitale est exposée à partir des équations précédentes.

1. C'est le cas, par exemple, de l'emploi de principes variationnels.

2.1 Du problème quantique à N-corps au problème quantique à N_e-corps

2.1.1 Description d'un plasma en physique statistique quantique

Le système est constitué par un ensemble de N_i noyaux, indicés par ℓ , de numéro atomique Z _{ℓ} et de masse M _{ℓ} , et, de N_e électrons de masse m_e. Celui-ci est électriquement neutre, c.-à-d. $\sum_{\ell} Z_{\ell} = N_e$. Les opérateurs de positions du noyau ℓ et de l'électron ℓ' sont respectivement notés \mathbf{R}_{ℓ} et $\mathbf{r}_{\ell'}$.

Avec ces notations, l'hamiltonien du système devient

$$(1) \quad \mathcal{H} = \sum_{\ell=1}^{N_i} \frac{p_{\ell}^2}{2M_{\ell}} + \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell' < \ell} \frac{Z_{\ell} Z_{\ell'} e^2}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{R}_{\ell'}|} + \sum_{\ell=1}^{N_e} \frac{p_{\ell}^2}{2m_e} + \sum_{\ell=1}^{N_e} \sum_{\ell' < \ell} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|} - \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell'=1}^{N_e} \frac{Z_{\ell} e^2}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|}.$$

Pour une utilisation future, nous introduisons l'hamiltonien « électronique » \mathcal{H}_e ,

$$(2) \quad \mathcal{H}_e = \sum_{\ell=1}^{N_e} \frac{p_{\ell}^2}{2m_e} - \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell'=1}^{N_e} \frac{Z_{\ell} e^2}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|} + \sum_{\ell=1}^{N_e} \sum_{\ell' < \ell} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|}.$$

La résolution du problème quantique à N corps représenté par l'hamiltonien (1) correspond au principe variationnel,

$$(3) \quad \min_{|\psi\rangle} \{ \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \mid \langle \psi | \psi \rangle = 1 \},$$

qui est équivalent à l'équation de SCHRÖDINGER $\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ où E est l'énergie de l'état quantique $|\psi\rangle$ ².

Suivant le caractère fermionique ou bosonique des particules mises en jeu, l'état quantique doit être soit totalement antisymétrique, soit totalement symétrique dans l'échange de deux particules identiques, réduisant ainsi l'espace de HILBERT accessible.

La physique statistique du plasma à la température β^{-1} décrit par l'hamiltonien (1) est obtenue par la fonction de partition canonique \mathcal{Q} ,

$$(4) \quad \mathcal{Q} = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}},$$

où l'indice ℓ couvre l'ensemble des couples énergie-état propre de l'hamiltonien (1). Cette dernière équation peut se récrire indépendamment de la base d'états propres choisie sous

2. E est le multiplicateur de LAGRANGE associé à la contrainte de normalisation de l'état quantique dans la minimisation de la valeur moyenne de l'hamiltonien \mathcal{H} .

la forme

$$(5) \quad \mathcal{Q} = \text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}},$$

le symbole Tr étant l'opérateur trace.

Toute l'information sur le système est contenue dans la matrice densité ϱ définie à travers l'équation

$$(6) \quad \varrho = \frac{1}{\mathcal{Q}} e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

La valeur moyenne d'une observable \mathcal{O} en est ainsi déduite par

$$(7) \quad \langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr } \varrho \mathcal{O}.$$

Dans cette forme originelle, les solutions des problèmes (3) et (4) sont, en général, inaccessibles. Un grand nombre d'approximations est ainsi nécessaire. L'objectif des prochaines sections est de présenter les diverses approches abordées pour la résolution du problème quantique à N corps.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de BORN-OPPENHEIMER (BO) provient du constat suivant. Étant donné que les noyaux ont une masse plusieurs milliers de fois supérieures à celle des électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons, si bien que le système électronique répond « instantanément » à une perturbation des positions nucléaires.

Avec les notations de l'équation (2), introduisons $\{ |\phi_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \}$ une base de $\mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ telle que

$$(8) \quad \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |\phi_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \varepsilon_\ell(\mathbf{R}) |\phi_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle.$$

où \mathbf{r} et \mathbf{R} représentent les coordonnées des N_e électrons et N_i noyaux.

L'approximation BO consiste à rechercher les solutions de l'hamiltonien \mathcal{H} sous la forme $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\Phi(\mathbf{R})\rangle \otimes |\phi_\ell(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ et à négliger les termes³ en M^{-1} .

La partie nucléaire de l'état quantique vérifie alors l'équation suivante,

$$(9) \quad [\mathcal{K}(\mathbf{R}) + \mathcal{V}(\mathbf{R}) + \varepsilon_\ell(\mathbf{R})] |\Phi(\mathbf{R})\rangle = E |\Phi(\mathbf{R})\rangle$$

avec les notations

$$(10) \quad \mathcal{K}(\mathbf{R}) = - \sum_{\ell=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_\ell} \Delta_{\mathbf{R}_\ell} \text{ et } \mathcal{V}(\mathbf{R}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell' < \ell} \frac{Z_\ell Z_{\ell'} e^2}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|}.$$

3. Ceux-ci n'interviennent que pour un millièème des valeurs propres électroniques.

L'équation (9) montre que l'approximation conduit à introduire un potentiel effectif d'interaction entre les noyaux, qui correspond au potentiel coulombien modifié par le fluide électronique, $\mathcal{V}(\mathbf{R}) + \varepsilon_\ell(\mathbf{R})$.

L'approximation BO est également appelée approximation adiabatique au sens quantique du terme. En effet, si l'on suppose que les positions des noyaux évoluent avec le temps, les électrons restent au cours de l'évolution dans l'état ϕ_ℓ mais l'hamiltonien \mathcal{H}_e est, quant-à-lui, modifié⁴.

À température non nulle, puisque les états quantiques de BO sont des produits tensoriels d'états nucléaire et électronique, la trace dans l'équation (6) peut être menée d'abord sur la partie électronique,

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}} \\ (11) \quad &= \text{Tr}_{\{\mathbf{R}\}} \left[\text{Tr}_{\{\mathbf{r}\}} \exp\left(-\beta(\mathcal{K}(\mathbf{R}) + \mathcal{V}(\mathbf{R}) + \mathcal{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\right) \right] \\ &= \text{Tr}_{\{\mathbf{R}\}} \exp\left[-\beta(\mathcal{K}(\mathbf{R}) + \mathcal{V}(\mathbf{R}) + F^e(\mathbf{R}))\right], \end{aligned}$$

avec le potentiel provenant des électrons

$$(12) \quad F^e(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr}_{\{\mathbf{r}\}} \exp[-\beta\mathcal{H}_e(\mathbf{R})].$$

Le membre de droite de l'équation (12) n'est autre que l'énergie libre du système électronique pour une configuration des noyaux \mathbf{R} donnée, notée $F^e(\mathbf{R})$.

2.1.3 Composante nucléaire

Dans la majorité des cas étudiés, la longueur d'onde de DE BROGLIE thermique des noyaux est beaucoup plus faible que leur distance moyenne respective, si bien que les effets quantiques liés aux noyaux peuvent être négligés. Les noyaux sont alors traités par la physique classique.

Leur fonction de partition canonique \mathcal{Z} s'écrit dans ce cas,

$$(13) \quad \mathcal{Z} = \left(\frac{V}{\sqrt{2\pi}^{\frac{3}{2}} \hbar^3 \beta^{\frac{3}{2}}} \right)^{N_i} \prod_{\ell=1}^{N_i} M_\ell^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R} \exp(-\beta U_{BO}(\mathbf{R})),$$

où le potentiel d'interaction provient à la fois des composantes nucléaire et électronique,

$$(14) \quad U_{BO}(\mathbf{R}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell' < \ell} \frac{Z_\ell Z_{\ell'} e^2}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|} + F^e(\mathbf{R}).$$

Afin de décrire correctement l'ensemble canonique à la température β^{-1} pour les noyaux, deux possibilités sont offertes :

4. Ce raisonnement est à rapprocher du branchement adiabatique d'une perturbation dans un hamiltonien quelconque [34, 35]. Notons que l'état électronique peut très bien être un état excité.

- générer les positions des noyaux selon la loi de probabilité exponentielle, équation (13). La méthode utilisée est alors celle de Monte-Carlo ;
- propager les noyaux dans le temps sous l'action du potentiel $U_{BO}(\mathbf{R})$ en s'assurant que leur « température » soit celle recherchée, dans la mesure où une dynamique hamiltonienne s'inscrit dans l'ensemble microcanonique⁵. On parle alors de dynamique moléculaire.

Le lagrangien déterminant la dynamique des noyaux s'écrit

$$(15) \quad L[\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}] = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_i} M_{\ell} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \frac{Z_{\ell} Z_{\ell'} e^2}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{R}_{\ell'}|} - F^e(\mathbf{R}).$$

2.2 Le problème quantique à N_e -corps

Dans cette partie sont présentées les théories nécessaires à la détermination des grandeurs électroniques. L'hamiltonien de la partie électronique peut être écrit en unités atomiques (u.a)⁶,

$$(16) \quad \mathcal{H}_e = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_e} p_{\ell}^2}_K + \underbrace{\sum_{\ell=1}^{N_e} \sum_{\ell' < \ell} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|}}_U + \sum_{\ell=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_{\ell}),$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur auquel est soumis le fluide d'électrons, comme le potentiel coulombien d'interaction entre électrons et noyaux.

Tout comme le problème initial incluant les électrons et les noyaux, les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER basée sur \mathcal{H}_e ne peuvent pas être, en général, déterminées directement. Il est par conséquent nécessaire de recourir à de nouvelles approximations, fondées essentiellement sur les méthodes de particules indépendantes.

Dans la suite, nous exposerons les théorèmes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) puis les approches de KOHN-SHAM et les méthodes sans orbitale.

2.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme cela a été expliqué auparavant, l'état fondamental de \mathcal{H}_e et son énergie sont données par le principe variationnel (3), dont l'espace de recherche est limité aux états quantiques à N_e particules complètement antisymétriques. Il est intéressant de remarquer que les éléments qui caractérisent le système étudié, à travers \mathcal{H}_e , sont uniquement N_e et

5. Ces aspects seront traités plus en détail au niveau du paragraphe 3.2.2.

6. $e = \hbar = m_e = 1$.

$V(\mathbf{r})$. En d'autres termes, toutes les propriétés d'un système sont entièrement engendrées par les deux grandeurs précédentes.

Cependant, HOHENBERG et KOHN [23] ont démontré que les caractéristiques du système à température nulle étaient, en réalité, uniquement déterminées par la densité à un corps, c.-à-d.⁷

$$(17) \quad n(\mathbf{r}) = N_e \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2.$$

D'une part, N_e provient directement de la définition de $n(\mathbf{r})$ selon

$$(18) \quad N_e = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}).$$

D'autre part, HOHENBERG & KOHN ont montré qu'il existe une relation bijective entre la densité $n(\mathbf{r})$ et le potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ [23].

La densité électronique permet, en effet, de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Introduisons ainsi deux états quantiques $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ possédant la même densité $n(\mathbf{r})$. Si $|\psi\rangle$ est l'état « fondamental » de \mathcal{H}_e restreint à cet espace, il vient par définition

$$(19) \quad \langle \psi' | \mathcal{H}_e | \psi' \rangle \geq \langle \psi | \mathcal{H}_e | \psi \rangle \Rightarrow \langle \psi' | K + U | \psi' \rangle \geq \langle \psi | K + U | \psi \rangle.$$

Par conséquent, $n(\mathbf{r})$ génère⁸ l'état quantique à N_e -corps par

$$(20) \quad |\psi\rangle = \arg \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle \psi | K + U | \psi \rangle,$$

où $|\psi\rangle \rightarrow n$ signifie « l'ensemble des états quantiques $|\psi\rangle$ dont la densité locale est $n(\mathbf{r})$ ».

Notons $F[n]$ la quantité

$$(21) \quad F[n] = \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \langle \psi | K + U | \psi \rangle.$$

$F[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité, minimum de l'énergie d'un fluide d'électrons à la densité locale $n(\mathbf{r})$ en l'absence de champ extérieur.

Le principe variationnel (3) peut alors être décomposé en deux étapes,

$$(22) \quad \begin{aligned} E &= \min_n \left\{ \min_{|\psi\rangle \rightarrow n} \{ \langle \psi | K + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \} \right\} \\ &= \min_n \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned}$$

7. Nous ne faisons pas intervenir ici le spin électronique.

8. On suppose ici que les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés.

Dès lors, l'équation (22) en déterminant $n(\mathbf{r})$ permet d'accéder d'après l'équation (20) à l'état fondamental et donc à toutes les propriétés du système.

Il est possible d'ajouter la contrainte du nombre d'électrons au sein du principe variationnel précédent à travers un multiplicateur de LAGRANGE sous la forme

$$(23) \quad \Omega = \min_n \left\{ F[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N_e \right) \right\}.$$

La relation bijective entre la densité électronique, le potentiel extérieur et le potentiel chimique μ se traduit alors par

$$(24) \quad \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu.$$

Ce théorème a été généralisé aux systèmes à température non nulle par MERMIN [36]. La démonstration en est identique excepté le fait que l'état quantique est remplacé par une matrice densité à l'équilibre thermodynamique⁹.

Si l'on note ϱ la matrice densité à l'équilibre thermodynamique, la fonctionnelle universelle de MERMIN s'écrit

$$(25) \quad F[n] = \min_{\varrho \rightarrow n} \text{Tr} \left\{ \varrho \left(K + U + \frac{1}{\beta} \ln \varrho \right) \right\}.$$

En conclusion de cette section, il est fondamental de remarquer que le problème initial, qui dépendait de $3N_e$ variables, est ramené à un problème ne comportant plus que trois variables. Il semblerait que la complexité ait été significativement réduite. Cependant, cette idée n'est que partiellement juste. En réalité, la complexité a été transférée dans la forme de la fonctionnelle universelle $F[n]$ qui est inconnue et qu'il est nécessaire d'estimer.

2.2.2 Décomposition de l'énergie libre

Bien que le développement de HOHENBERG, KOHN et MERMIN soit formellement exact, la forme de la fonctionnelle $F[n]$ n'a pas encore été déterminée.

Afin de jauger le poids relatif des différents termes qui composent l'énergie libre,

$$(26) \quad F^e[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}),$$

9. De manière similaire au principe variationnel (3), la matrice densité d'équilibre canonique correspond à la maximisation de l'entropie sous la contrainte de la valeur moyenne de l'énergie.

il est intéressant de décomposer le potentiel thermodynamique $\Omega^e[n]$ de la manière suivante,

$$(27) \quad \begin{aligned} \Omega^e[n] = & F_0[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + F_{xc}[n] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N_e \right). \end{aligned}$$

$F_0[n]$ est l'énergie libre d'un gaz de fermions sans interaction dont la densité est $n(\mathbf{r})$ et $F_{xc}[n]$ est l'énergie libre d'« échange & corrélation » qui prend en compte les corrections de la partie cinétique & entropique ainsi que la déviation par rapport au potentiel de HARTREE.

L'un des enjeux de la description du système électronique réside dans un choix judicieux de cette fonctionnelle $F_{xc}[n]$.

Avec ces notations, le principe variationnel (24) se traduit alors par

$$(28) \quad \frac{\delta F_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta F_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu.$$

2.2.3 Approche de Kohn & Sham

Électrons indépendants

Considérons, dans un premier temps, un système de N_e électrons indépendants, plongés dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$, dont l'hamiltonien s'écrit

$$(29) \quad \begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_{\ell=1}^{N_e} h_\ell \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_e} p_\ell^2 + V(\mathbf{r}_\ell). \end{aligned}$$

Les états propres de \mathcal{H}_0 peuvent se mettre sous la forme d'un déterminant de SLATER

$$(30) \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det[\phi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e})]$$

où les $|\phi_\ell\rangle$ sont les états quantiques à un corps, états propres de h avec la valeur propre ε_ℓ ¹⁰.

La détermination des couples $\{|\phi_\ell\rangle, \varepsilon_\ell\}$ permet de réaliser la physique statistique du système de fermions indépendants. Les états quantiques à un corps sont peuplés par

10. Puisque \mathcal{H}_0 est séparable, ses états propres sont un produit tensoriel des états propres de h . Le déterminant vient de l'antisymétrie de l'état quantique total.

une distribution de FERMI - DIRAC [34],

$$(31) \quad f_\ell = \frac{1}{1 + \exp(\beta(\varepsilon_\ell - \mu))},$$

μ étant le potentiel chimique déterminé par la condition de normalisation. La densité électronique se construit à partir des états monoélectroniques par

$$(32) \quad n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\ell=1}^{+\infty} f_\ell |\phi_\ell(\mathbf{r})|^2.$$

Les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER à une particule permettent de déterminer les grandeurs thermodynamiques selon

$$(33) \quad \begin{aligned} \langle K \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{+\infty} f_\ell \int d\mathbf{r} \phi_\ell^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_\ell(\mathbf{r}), \\ \langle V \rangle &= \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \\ \frac{1}{\beta} S &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\ell=1}^{+\infty} [f_\ell \ln f_\ell + (1 - f_\ell) \ln(1 - f_\ell)]. \end{aligned}$$

Avec les notations précédentes, l'énergie libre du système devient

$$(34) \quad \begin{aligned} F^e[n] &= -\frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{+\infty} f_\ell \int d\mathbf{r} \phi_\ell^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_\ell(\mathbf{r}) \\ &\quad + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{\beta} \sum_{\ell=1}^{+\infty} [f_\ell \ln f_\ell + (1 - f_\ell) \ln(1 - f_\ell)]. \end{aligned}$$

Or, le principe variationnel (23) se traduit pour le système de fermions sans interaction par

$$(35) \quad \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0.$$

Par conséquent, la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER avec l'hamiltonien h et les orbitales qui en procèdent est équivalente à la satisfaction du principe (35). La résolution de l'équation aux valeurs propres permet ainsi de lever l'inconnue représentée par $F[n]$ ou $\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ et de résoudre la minimisation. D'ailleurs, dans le cas de particules sans interaction, nous avons l'égalité $F_0[n] = F[n]$

Électrons en interaction

Les développements obtenus sur le fluide de fermions libres permettent de résoudre le problème en interaction. En effet, le principe variationnel (28) peut formellement se ramener à celui d'un système sans interaction en substituant au potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ le potentiel effectif

$$(36) \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta F_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Suivant la procédure du paragraphe précédent, un ensemble d'orbitales fictives, noté $\{|\phi_\ell^{KS}\rangle\}$, est introduit. Celles-ci sont les solutions des équations de SCHRÖDINGER (dites de KOHN - SHAM [37])

$$(37) \quad \left[\frac{1}{2}p^2 + V_{\text{eff}} \right] |\phi_\ell^{KS}\rangle = \varepsilon_\ell |\phi_\ell^{KS}\rangle.$$

Le potentiel effectif dépendant de la densité, les équations de KOHN - SHAM constituent un problème non linéaire qui doit être résolu de manière itérative. Une fois les orbitales et les énergies obtenues, toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être déterminées à partir des formules du système d'électrons indépendants (33).

À la différence de théories telles que celle d'HARTREE - FOCK, dans lesquelles les états quantiques à un corps constituent la brique de base, les orbitales de KOHN - SHAM ne sont qu'un « intermédiaire mathématique » qui permet de reconstruire la densité de l'état fondamental nécessaire à la détermination des observables, mais elles n'ont pas de sens physique elles-mêmes. La véritable donnée physique dans la théorie de la fonctionnelle de la densité reste la densité électronique locale. Néanmoins, dans certaines applications de la méthode, telles que le calcul de propriétés optiques à travers la théorie de la réponse linéaire, les états KOHN - SHAM sont utilisés comme de véritables états électroniques à un corps. La comparaison des résultats avec l'expérience justifie *a posteriori* leur emploi¹¹.

Notons enfin que le formalisme de KOHN - SHAM résout exactement le problème à N_e -corps. Aucune approximation n'est faite à condition de connaître la forme de l'énergie libre d'échange & corrélation.

2.2.4 Approche sans orbitale

Historiquement, l'avènement de la DFT est antérieure aux théorèmes fondateurs de HOHENBERG & KOHN puisque la densité électronique avait été utilisée comme variable

11. Cette remarque appelle quelques précisions. Les propriétés optiques sont un effet à deux corps dans la mesure où l'absorption d'un photon crée une paire « électron excité »-trou en utilisant le langage de la physique du solide. Par conséquent, les approches de particules indépendantes, qui sont des théories à une particule, ne peuvent pas reproduire cet effet. Ce désaccord est flagrant à l'état solide puisque la DFT KOHN - SHAM est incapable de reproduire le gap. Cependant, à température non nulle, dans la mesure où les états excités sont peuplés par les effets thermiques, les corrections à deux corps se trouvent en partie gommées [38].

par THOMAS [24] et FERMI [25] pour traiter de manière statistique l'atome. L'approche sans orbitale se base sur les précédents théorèmes et conserve la densité (avec éventuellement ses multiples dérivées) comme grandeur pertinente.

Bien que ne permettant pas une description adéquate d'effets dus aux couches électroniques, cette méthode présente l'avantage d'apporter des résultats corrects sur les grandeurs thermodynamiques en un temps de calcul restreint dans la mesure où les équations ne font intervenir que la densité à un corps et non N_e orbitales.

Du gaz de fermions libres. . .

Sachant que l'énergie libre est une fonctionnelle unique de la densité électronique, il est nécessaire de déterminer une approximation de la forme de cette fonctionnelle.

Dans cette optique, il est intéressant de prendre comme point de départ les résultats obtenus sur la physique statistique du gaz de fermions libres qui fournissent un prototype pour la fonctionnelle.

Soit un système de fermions libres à la température β^{-1} , de potentiel chimique μ . Nous nous intéressons dans ce paragraphe aux grandeurs extensives par unité de volume.

Le grand potentiel du système homogène de fermions est donné par [34]

$$(38) \quad \Omega[\beta, \mu] = -\frac{1}{\pi^2 \beta} \int_0^{+\infty} p^2 \ln \left(1 + e^{-\beta(\frac{p^2}{2} - \mu)} \right) dp,$$

soit en intégrant par parties,

$$(39) \quad \Omega[\beta, \mu] = -\frac{2^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \beta^{\frac{5}{2}}} \int_0^{+\infty} \frac{u^{\frac{3}{2}}}{1 + e^{(u - \beta\mu)}} du.$$

En introduisant les intégrales de FERMI ¹²,

$$(40) \quad I_\eta(x) = \int_0^{+\infty} \frac{y^\eta}{1 + e^{y-x}} dy,$$

le grand potentiel devient

$$(41) \quad \Omega[\beta, \mu] = -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 \beta^{\frac{5}{2}}} I_{\frac{3}{2}}(\beta\mu).$$

Celui-ci permet l'obtention de toutes les grandeurs thermodynamiques et notamment de la densité moyenne n_e

$$(42) \quad n_e = -\frac{\partial \Omega[\beta, \mu]}{\partial \mu} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}}(\beta\mu).$$

12. Elles vérifient $I'_\eta(x) = \eta I_{\eta-1}(x)$.

En définissant la fonction Φ par $\beta\mu = \Phi(n_e)$, il est possible d'exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction de la densité moyenne par

$$\begin{aligned}
 \Omega[\beta, n_e] &= -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2\beta^{\frac{5}{2}}} I_{\frac{3}{2}}(\Phi(n_e)) \\
 (43) \quad F^e[\beta, n_e] &= \Omega[\beta, n_e] + \mu n_e \\
 &= -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2\beta^{\frac{5}{2}}} I_{\frac{3}{2}}(\Phi(n_e)) + \frac{1}{\beta} n_e \Phi(n_e)
 \end{aligned}$$

où $F^e[\beta, n_e]$ est l'énergie libre du système par unité de volume.

La pression s'écrit également

$$(44) \quad P = -\Omega[\beta, n_e] = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2\beta^{\frac{5}{2}}} I_{\frac{3}{2}}(\Phi(n_e)).$$

Fonctionnelle Thomas - Fermi

A partir de la dérivation des équations du gaz de fermions libres, le modèle THOMAS - FERMI (TF) peut être construit en appliquant localement¹³ les relations (43). Nous considérons ainsi le gaz d'électrons en interaction avec l'hypothèse que chaque électron n'est soumis qu'à un potentiel moyen provenant des autres électrons (terme de HARTREE) et aux potentiels coulombiens des noyaux. La fonctionnelle TF est alors donnée par l'expression,

$$\begin{aligned}
 \Omega^e[n] &= \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r} \left(n(\mathbf{r}) \Phi(n(\mathbf{r})) - \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2\beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{3}{2}}[\Phi(n(\mathbf{r}))] \right) \\
 (45) \quad &+ \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 &- \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N_e \right),
 \end{aligned}$$

avec

$$(46) \quad N_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2\beta^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r} I_{\frac{1}{2}}[\Phi(n(\mathbf{r}))].$$

Le principe variationnel de MERMIN fournit une équation non linéaire sur la densité

$$(47) \quad \frac{\delta \Omega^e[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \Rightarrow \Phi(n(\mathbf{r})) = \beta \left(\mu - V(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right)$$

¹³ L'utilisation locale des grandeurs du gaz de fermions homogène est également utilisée en DFT KOHN - SHAM et est appelée Local Density Approximation.

et qui est complétée par l'équation de conservation de la charge $N_e = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$, fixant le potentiel chimique.

La dérivation des équations TF à partir du gaz fermions libres, dont la densité est uniforme¹⁴, indique que l'approximation TF est valable lorsque la densité électronique présente de faibles variations à l'uniformité, c'est-à-dire lorsque les variations du potentiel extérieur sont limitées.

De la nature semi-classique de l'approximation...

Nous quittons temporairement, au sein de ce paragraphe, les unités atomiques.

Bien que facilement compréhensible, le développement du paragraphe précédent manque de « base physique ». Dans ce paragraphe, nous explicitons le caractère semi-classique de la théorie THOMAS - FERMI. Cette dérivation présente deux avantages :

- elle expose le lien naturel entre les approches sans orbitale et quantique ;
- elle permet d'aller au-delà de la simple approximation TF en incluant les puissances successives du gradient de la densité électronique.

Nous nous intéressons ici uniquement à la densité électronique, la dérivation complète de la théorie est effectuée dans la référence [39].

Supposons que les électrons soient décrits par un modèle de particules indépendantes dont l'hamiltonien est noté $\bar{\mathcal{H}}$. La densité électronique y est représentée par l'équation (32). Afin d'effectuer son développement semi-classique, nous introduisons la transformation de WIGNER d'un opérateur à un corps A

$$(48) \quad A(\mathbf{r}, \mathbf{g}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r}' \left\langle \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{r}' \left| A \right| \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{r}' \right\rangle e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}'}.$$

Soient $\{ |\psi_\ell\rangle, \varepsilon_\ell \}$ les couples énergies-états propres de l'hamiltonien $\bar{\mathcal{H}}$ et $s \in \mathbb{C}$. La matrice de BLOCH se définit par

$$(49) \quad C(s) = e^{-s\bar{\mathcal{H}}} = 2 \sum_{\ell} e^{-s\varepsilon_\ell} |\psi_\ell\rangle \langle \psi_\ell|.$$

La matrice de BLOCH correspond, pour $s = it$, au propagateur de l'équation temporelle de SCHRÖDINGER et à la matrice densité non normalisée pour $s = \beta$. La fonction de partition s'exprime facilement en fonction de la matrice de BLOCH selon

$$(50) \quad \bar{\mathcal{Q}} = \text{Tr } C(\beta).$$

On note $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s)$ la matrice de BLOCH en représentation de position,

$$(51) \quad C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; s) = 2 \sum_i e^{-s\varepsilon_i} \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}).$$

14. Invariance par translation de l'hamiltonien.

On introduit la transformée de LAPLACE de la fonction f

$$(52) \quad \mathcal{L}_s[f] = \int_{\mathbb{R}} d\mu e^{-s\mu} f(\mu).$$

Récrivant la densité électronique (32) comme un produit de convolution,

$$(53) \quad \begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\ell} f_{\ell} |\psi_{\ell}(\mathbf{r})|^2 \\ &= 2 \int_{\mathbb{R}} d\varepsilon \sum_{\ell} \psi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \psi_{\ell}(\mathbf{r}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\ell}) \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu - \varepsilon)}}, \end{aligned}$$

sa transformée de LAPLACE peut s'exprimer comme un produit de transformées¹⁵

$$(54) \quad \begin{aligned} \mathcal{L}_s[n(\mathbf{r})] &= \left[\sum_{\ell} e^{-s\varepsilon_{\ell}} \psi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \psi_{\ell}(\mathbf{r}) \right] \mathcal{L}_s[f(\mu)] \\ &= C(\mathbf{r}, \mathbf{r}; s) \frac{\pi}{\beta \sin\left(\frac{\pi s}{\beta}\right)}. \end{aligned}$$

Par conséquent, il vient

$$(55) \quad n(\mathbf{r}) = \mathcal{L}_{\mu}^{-1} \left[C(\mathbf{r}, \mathbf{r}; s) \frac{\pi}{\beta \sin\left(\frac{\pi s}{\beta}\right)} \right].$$

En utilisant l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}}$, il est alors possible de développer la matrice de BLOCH en puissances de \hbar . Les premiers termes conduisent à [39]

$$(56) \quad \begin{aligned} C_{WK}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, s) &= 2 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2 s} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ &e^{-sV(\mathbf{r})} \left(1 - \frac{\hbar^2 s^2}{12m_e} \left[\nabla^2 V(\mathbf{r}) - \frac{s}{2} (\nabla V(\mathbf{r}))^2 \right] + o(\hbar^2) \right) \end{aligned}$$

dans lequel l'indice WK se réfère à WIGNER [40] et KIRKWOOD [41] qui ont été les premiers à calculer ce développement semi-classique.

L'introduction de (56) dans (55) conduit au développement semi-classique de la densité électronique. Le terme le plus bas en \hbar correspond à la densité THOMAS - FERMI,

$$(57) \quad n(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2} m_e^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3 \beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}} \left(\beta [\mu - V(\mathbf{r})] \right).$$

15. La variable d'intégration de l'équation (52) est le potentiel chimique μ .

Le terme suivant est le prolongement à « température non nulle » de la fonctionnelle de WEISZÄCKER [42] et a été calculée grâce à la réponse linéaire par PERROT [29].

Un atout de cette dérivation semi-classique réside dans la compréhension du terme potentiel qui intervient dans l'équation (43) qui doit être identique à celui introduit dans l'hamiltonien KOHN-SHAM (36), c'est-à-dire contenir à la fois le terme classique de HARTREE mais également le terme d'échange & corrélation.

Introduction de l'échange & corrélation

Le terme d'échange, au sein de l'échange & corrélation, fait référence à la théorie HARTREE - FOCK. Celle-ci dépasse le cadre du champ moyen « classique » introduit par HARTREE pour inclure l'effet d'antisymétrisation de l'état quantique électronique total à travers un déterminant de SLATER d'états monoélectroniques. L'énergie d'échange est définie, dans cette approximation, par

$$(58) \quad E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \psi_{\ell'}(\mathbf{r}) \psi_{\ell}(\mathbf{r}') \psi_{\ell'}^*(\mathbf{r}')$$

où $\{|\psi_{\ell}\rangle\}$ sont les orbitales monoélectroniques HARTREE - FOCK. L'équation (58) peut être utilisée avec les orbitales KOHN-SHAM pour déterminer l'énergie d'échange « exacte », qui n'est alors qu'une fonctionnelle implicite de la densité. Afin de déterminer une forme de E_x en fonction de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, l'expression de E_x pour le gaz homogène d'électrons peut servir de prototype, de manière similaire à la théorie TF précédemment dérivée.

Puisque le système est homogène, c.-à-d. invariant par translation, les états électroniques sont des états propres de l'opérateur impulsion donc de la forme $e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}$. L'introduction de ces ondes planes dans l'équation (58) conduit à l'énergie d'échange volumique

$$(59) \quad E_x^h[n_e] = -\frac{3^{\frac{4}{3}}}{4\pi^{\frac{1}{2}}} n_e^{\frac{4}{3}}.$$

L'application locale des résultats du gaz homogène d'électrons amène à une fonctionnelle d'échange, appelée fonctionnelle de DIRAC¹⁶ [44], de la forme [45]

$$(60) \quad E_x^{LDA} = -\frac{3^{\frac{4}{3}}}{4\pi^{\frac{1}{2}}} \int d\mathbf{r} [n(\mathbf{r})]^{\frac{4}{3}}.$$

L'énergie de corrélation est par définition $E_c = E - E_x$, où E est l'énergie du système privée du terme cinétique et E_x est l'énergie d'échange (58). Dans le cadre du gaz

16. Il existe une autre forme, paramétrée, de l'énergie d'échange locale appelée méthode $X\alpha$ qui consiste à multiplier l'échange de DIRAC par une constante. Historiquement, SLATER [43] avait appliqué la formulation du gaz de fermions libres au potentiel d'échange & corrélation et avait obtenu le modèle $X1$. L'échange de DIRAC correspond au modèle $X\frac{2}{3}$.

homogène d'électrons, l'énergie de corrélation volumique a été paramétrée par PERDEW & ZUNGER [46] (PZ), et, est donnée par

$$(61) \quad E_c[n_e] = n_e(0,0311 \ln r_s - 0,048 + 0,0020 r_s \ln r_s - 0,0116 r_s) \mathbf{1}_{\{r_s < 1\}} \\ + n_e \left(-0,1423 [1 + 1,0529 \sqrt{r_s} + 0,3334 r_s]^{-1} \right) \mathbf{1}_{\{r_s \geq 1\}}$$

avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n_e^{-\frac{1}{3}}$ le rayon de WIGNER - SEITZ électronique. L'utilisation de ces fonctionnelles (LDA) est courante en dynamique moléculaire quantique aussi bien dans les domaines solide et liquide que plasma.

Bien que le terme d'échange se définisse clairement dans le cas de la température nulle, la prise en compte d'une température non nulle tend à gommer la distinction entre « échange » et « corrélation ».

En effet, comme tout modèle de particules indépendantes, l'intervention de la température dans le formalisme HARTREE - FOCK s'effectue par une population des états à un corps selon une distribution de FERMI - DIRAC. Par conséquent, l'état du système ne peut plus être représenté par un *unique* déterminant de SLATER¹⁷, la fonctionnelle dite d'« échange » faisant par conséquent intervenir des corrélations au sens quantique du terme. Le calcul du terme d'« échange » volumique à température finie pour le gaz d'électrons homogène s'écrirait ainsi

$$(62) \quad F_{xc}[n_e] = -\frac{1}{2\pi^6} \int d\mathbf{g} d\mathbf{g}' \frac{n_{\mathbf{g}} n_{\mathbf{g}'}}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|}$$

où $n_{\mathbf{g}} = \left[1 + \exp \beta \left(\frac{|\mathbf{g}|^2}{2} - \mu\right)\right]^{-1}$ et $n_e = \sqrt{2}\pi^{-2} \beta^{-\frac{3}{2}} I_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)$.

Une telle fonctionnelle conduit à un comportement non physique de la chaleur spécifique [47].

PERROT [29] a proposé une formule empirique du terme d'échange & corrélation volumique pour le gaz d'électrons homogène qui permet de lever ce comportement et qui s'écrit

$$(63) \quad F_{xc}[n_e] = -\frac{\pi\beta}{2} n_e^2 \tanh \left[\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{4}{3}} n_e^{-\frac{4}{3}} + \frac{27}{16} n_e^{-4} \right].$$

Celle-ci permet de retrouver les résultats de l'énergie d'échange E_x à $T = 0$ ainsi qu'à $T \rightarrow +\infty$ mais reste arbitraire pour les températures intermédiaires.

Une autre forme d'énergie libre d'échange & corrélation du gaz homogène, développée par ICHIMARU [48] à partir du gaz homogène d'électrons, admet une limite à température nulle qui est en concordance avec les résultats de la fonctionnelle PZ. Cependant, la fonctionnelle d'ICHIMARU fait intervenir de multiples puissances de la densité électronique et présente ainsi un handicap majeur lors de son implémentation. Deux voies sont envisageables afin de limiter le temps de calcul :

17. Cette notion perd son sens à température non nulle puisque l'état doit être représenté par une matrice densité...

- utiliser la fonctionnelle de PERROT, en tenant compte du fait qu'elle surestime l'effet de l'échange & corrélation de quelques pourcent dans le domaine dense et chaud¹⁸ ;
- utiliser la fonctionnelle PZ sans intervention de la température. Des comparaisons [49] menées avec les trois types de fonctionnelles ont montré que la différence entre PZ et ICHIMARU restait inférieure à quelques pourcent sur tout le domaine thermodynamique.

Lorsque cela n'est pas précisé, nous avons utilisé la fonctionnelle de PERROT. Dans le cas contraire, l'introduction de la fonctionnelle PZ est explicite.

Limites du modèle

Puisque la description THOMAS - FERMI peut être obtenue comme une application locale du gaz homogène, celle-ci ne sera valable que pour les régions de faible variation de densité. Par conséquent, elle donne des résultats aberrants dans les régions de fortes variations de potentiel, notamment au niveau des points de rebroussement classiques. La divergence, non physique, de la densité électronique TF proche du noyau d'un atome en constitue un exemple, la variation relative du potentiel coulombien se comportant en r^{-1} .

A titre d'illustration, nous présentons les résultats obtenus à partir d'un modèle d'atome moyen THOMAS - FERMI (TFAAM) [26] et DFT [50] sur le fer à la densité du solide et à la température de 5 eV.

La figure 2 montre la divergence de la densité électronique proche du noyau, celle-ci est asymptotiquement équivalente à $r^{-3/2}$. La comparaison des densités radiales entre les deux théories est également présentée sur la figure 2. La densité THOMAS - FERMI montre clairement l'absence d'effets de couches présents sur les résultats KOHN - SHAM¹⁹.

Second ordre de la limite semi-classique : correction de gradients

Comme cela a été indiqué dans l'équation (56), le terme suivant dans le développement de la matrice de BLOCH fait intervenir le gradient de la densité électronique. Cette fonctionnelle peut se mettre sous la forme

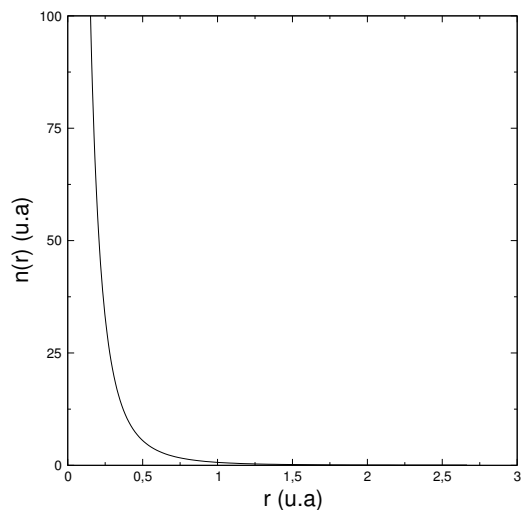
$$(64) \quad F_2[n] = \int d\mathbf{r} h[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}.$$

La fonction $h[n]$ a été paramétrée par PERROT [29].

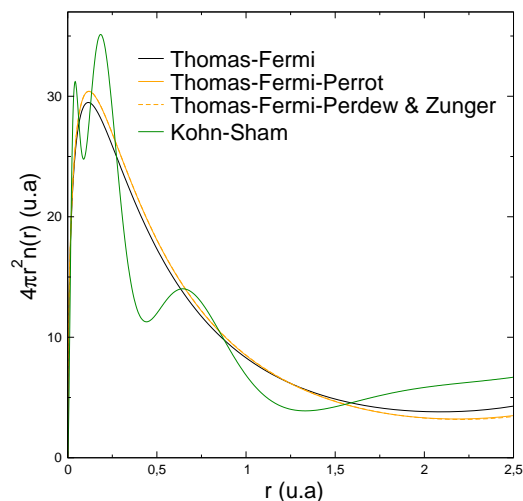
L'inclusion d'un terme de gradient permet de retrouver certaines propriétés physiques « minimales » :

18. L'erreur peut être plus importante à faible densité.

19. Pour une comparaison exhaustive des modèles sans orbitale et quantique dans le formalisme de l'Atome Moyen, on peut se référer à [31].



(a) La densité THOMAS - FERMI diverge au niveau du noyau atomique selon $r^{-\frac{3}{2}}$.



(b) Les oscillations quantiques, provenant de l'orthogonalisation des états, sont totalement absentes dans les méthodes sans orbitale.

Figure 2 - Densité électronique du fer à $7,891 \text{ g cm}^{-3}$ et 5 eV selon divers modèles.

- la densité reste finie, y compris près du noyau atomique, contrairement aux théories THOMAS - FERMI avec ou sans échange & corrélation ;
- l'énergie possède un minimum en fonction du volume du matériau (volume d'équilibre) et les états moléculaires existent, ce qui n'était pas le cas pour les autres fonctionnelles [51]. Une illustration en est donnée sur la figure 3.

La correction apportée par cette fonctionnelle sera d'autant plus déterminante que de fortes variations sont présentes dans le système. Elle aura donc un impact essentiellement dans les régions proches des noyaux atomiques. Cependant, elle ne permet pas de retrouver une structure en couches comme prévoient les approches quantiques.

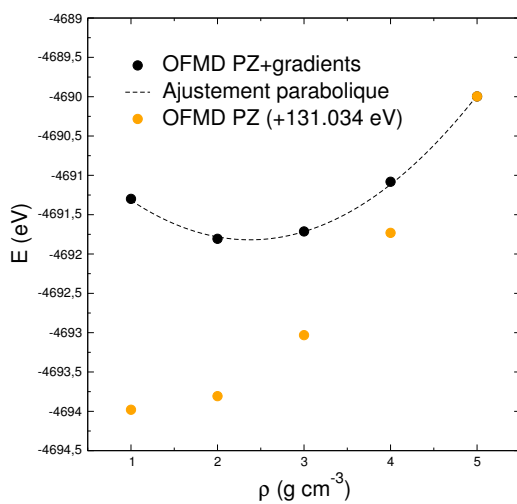


Figure 3 - Évolution de l'énergie en fonction de la densité pour une structure cfc de l'aluminium. Celle-ci présente un minimum lorsqu'une correction de gradient est introduite au sein de la fonctionnelle. Les calculs ont été effectués avec le code OFMD qui est présenté §3.2.

Implémentation numérique

« Die Maschine wird alles tun
können, sie wird alle Probleme,
die man ihr stellt, lösen können,
aber sie wird niemals ein
Problem zu stellen vermögen »

Albert EINSTEIN

Nous présentons dans ce chapitre la mise en musique numérique de la théorie sans orbitale. Deux implémentations ont été effectuées. La première consiste en l'application du modèle à un atome, « représentant moyen » du plasma, dans l'esprit du premier algorithme utilisant cette méthode [26]. Notre code est une prolongation de celui de JOHNSON [52]. La seconde correspond au code de dynamique moléculaire sans orbitale, poursuite du travail initié par CLÉROUIN [33] et ZÉRAH [32]. Nous avons choisi d'explicitier, peut-être plus que nécessaire, de nombreux détails de l'implémentation, notamment pour l'utilisation de l'espace réciproque, l'objectif étant que ce chapitre soit considéré, en partie, comme un « manuel de l'utilisateur » du code OFMD.

3.1 Atome moyen

Le modèle d'atome moyen que nous avons choisi consiste à considérer un seul noyau du plasma avec son cortège électronique, l'effet du milieu environnant n'étant pris en compte qu'à travers la densité particulière qui impose l'électroneutralité. Les électrons peuvent être traités par différentes théories : DFT-quantiques [50], hybrides couplant une description quantique pour les états liés et sans orbitale pour les états libres [31, 53, 54] ou totalement semi-classique [26, 31, 29].

3.1.1 Modèle de l'atome moyen sans orbitale

Dans ce modèle, un noyau de charge Z_ℓ est placé au centre d'une sphère de rayon a , défini par $\frac{4}{3}\pi a^3 n_i = 1$. Le système est à symétrie sphérique. L'électroneutralité du système est imposée à l'intérieur de la sphère, c.-à-d.

$$(65) \quad Z_\ell = \int_0^a dr 4\pi r^2 n(r).$$

La condition (65) impose que le potentiel électrostatique total $V(r)$ déterminé par l'équation de POISSON,

$$(66) \quad -\Delta V(r) = 4\pi [Z_\ell \delta_0 + n(r)],$$

s'écrit

$$(67) \quad V(r) = -\frac{Z_\ell}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r ds 4\pi s^2 n(s) + \int_r^a ds 4\pi s n(s).$$

Nous considérons une fonctionnelle sans orbitale, incluant un terme d'échange & corrélation noté $F_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \mathcal{F}_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Le potentiel d'échange & corrélation est défini par $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$. Le principe variationnel (47) conduit à l'équation non linéaire sur la densité électronique

$$(68) \quad n(r) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}} \left[\beta (\mu - V(r) - V_{xc}(r)) \right].$$

Un exemple de densité électronique radiale a déjà été présenté sur la figure 2.

3.1.2 Grandeurs thermodynamiques dans le modèle AAM

Comme indiqué dans l'équation (27), l'énergie libre peut être décomposée en termes cinétique & entropique, potentiel et d'échange & corrélation selon

$$(69) \quad \begin{aligned} \Omega^e[n] &= F^e[n] - \mu \left(\int_0^a dr 4\pi r^2 n(r) - N_e \right) \\ &= F_0[n] + U_{ne}[n] + U_{ee}[n] + F_{xc}[n] - \mu \left(\int_0^a dr 4\pi r^2 n(r) - N_e \right). \end{aligned}$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques se déduisent de l'énergie libre.

Énergies

L'énergie du système s'obtient, d'après le théorème d'HELLMAN-FEYNMAN [55], par la dérivée *explicite* de l'énergie libre

$$(70) \quad E = \left. \frac{\partial (\beta F^e[n])}{\partial \beta} \right|_{n_e}.$$

Avec les notations des sections précédentes, elle peut s'écrire

$$\begin{aligned}
 (71) \quad E = & \int_0^a dr \, 4\pi r^2 \left(\mathcal{F}_0[n] + \beta \frac{\partial \mathcal{F}_0[n]}{\partial \beta} \right) \\
 & + U_{\text{ne}}[n] + U_{\text{ee}}[n] \\
 & + \int_0^a dr \, 4\pi r^2 \left(\mathcal{F}_{xc}[n] + \beta \frac{\partial \mathcal{F}_{xc}[n]}{\partial \beta} \right).
 \end{aligned}$$

Pression

Sachant que le système est à symétrie sphérique, la pression est évaluée par

$$\begin{aligned}
 (72) \quad P = & n_i^2 \frac{\partial F^e[n]}{\partial n_i} \Big|_{\beta} \\
 = & -\frac{1}{4\pi a^2} \frac{\partial F^e[n]}{\partial a} \Big|_{\beta}.
 \end{aligned}$$

De la même manière que pour l'énergie, elle peut se récrire

$$(73) \quad P = -\mathcal{F}_0[n(a)] - \mathcal{F}_{xc}[n(a)] + \mu n(a).$$

Grâce à l'équation (47), la pression peut également se reformuler en

$$(74) \quad P = n(a) \frac{\delta \mathcal{F}_0[n]}{\delta n(r)} \Big|_{r=a} - \mathcal{F}_0[n(a)] + n(a) \frac{\delta \mathcal{F}_{xc}[n]}{\delta n(r)} \Big|_{r=a} - \mathcal{F}_{xc}[n(a)].$$

L'équation (74) est une traduction locale du théorème du viriel [26].

Puisque les fonctionnelles \mathcal{F}_0 et \mathcal{F}_{xc} sont purement locales, la pression est entièrement déterminée par la densité « en bord de cellule », $n(a)$. Or, le champ électrique est nul en $r = a$ puisque l'électroneutralité y est imposée. En d'autres termes, la pression est équivalente à celle d'un gaz parfait de fermions de densité $n(a)$.

Ionisation

Bien que cette notion soit largement utilisée dans le domaine des plasmas, il n'existe pas de définition unique de l'ionisation dans la mesure où aucune observable quantique ne peut lui être associée. Nous présentons ici deux définitions possibles de l'ionisation dans un modèle AAM¹ :

1. L'objectif de ce paragraphe est de faire référence à deux définitions qui sont couramment utilisées dans les modèles classiques de plasma. Cependant, BLENSKI et CICHOCKI [56] ont montré que seule la définition Z_f permet d'obtenir une formulation variationnelle de la théorie THOMAS - FERMI.

- de manière similaire au cas quantique, « compter les états d'énergie positive », ce qui se traduit, dans le modèle THOMAS - FERMI, par l'équation

$$(75) \quad Z_p = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \int_0^a dr 4\pi r^2 \int_{\mathbb{R}^+} d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 + e^{\beta(\varepsilon + V(r) - \mu)}} \mathbf{1}_{\{\varepsilon > V(r)\}};$$

- ne prendre en compte que les « électrons libres », c'est-à-dire les électrons non polarisés ou soumis à un *champ électrique nul*, $\mathbf{E} = -\nabla V = \mathbf{0}$. Cette dernière équation est vérifiée sur la surface de l'atome moyen, c.-à-d. pour $r = a$,

$$(76) \quad Z_f = \frac{4}{3} \pi a^3 n(a).$$

Ces deux définitions diffèrent par la prise en compte d'électrons polarisés dans la formule (75). Une illustration des résultats de ces définitions sur du fer est donnée dans le tableau 1.

T (eV)	n _i (g cm ⁻³)	Z _f	Z _p
1	7,891	4,15	6,59
10	-	4,52	6,60
100	-	9,61	11,26
1	23,67	6,62	9,81
10	-	6,69	9,78
100	-	9,72	11,87

Tableau 1 - Comparaison des ionisations « libre » et « polarisée » sur du fer à différentes températures et densités pour le modèle d'atome moyen THOMAS-FERMI.

3.1.3 Résolution numérique

L'équation (68) définit de manière non linéaire la densité électronique. Cette particularité est prise en compte dans la résolution numérique du problème AAM THOMAS - FERMI. L'algorithme peut se résumer ainsi :

- choisir une densité électronique d'essai $n^0(r)$, uniforme par exemple ;
- déterminer les potentiels électrostatique $V^i(r)$ par (67) et d'échange & corrélation $V_{xc}^i(r)$;
- calculer la nouvelle densité électronique $n^{i+1}(r)$ par (68) en cherchant le potentiel chimique μ^i qui assure l'électronneutralité. Cette dernière requête est effectuée par un algorithme de NEWTON avec dérivée [57].

Afin d'assurer la stabilité de l'algorithme, ancienne et nouvelle densités sont « mélangées »² sous la forme $n^{i+1}(r)^* = \alpha n^{i+1}(r) + (1 - \alpha)n^i(r)$ avec α un paramètre réel.

2. Le terme consacré est le *mixing*.

Notons que le potentiel coulombien, divergent à l'origine, est régularisé par une charge homogène sur une distance de la taille du noyau, c.-à-d. de l'ordre du fermi. Cette distance est accessible grâce à l'utilisation d'une grille radiale logarithmique, dense près du noyau en $r = 0$ et plus grossière loin de celui-ci. Cette procédure n'a pas d'impact sur les résultats.

Ce modèle très approximatif présente l'avantage de fournir les grandeurs électroniques en quelques dixièmes de seconde sur un PC.

3.2 Modélisation des systèmes désordonnés et dynamique moléculaire

L'objet de ce paragraphe est de décrire les algorithmes mis en place au sein de la dynamique moléculaire sans orbitale. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'évolution temporelle du système peut se décomposer selon les étapes suivantes :

- calcul du facteur de structure à un noyau à partir de $\mathbf{R}(t)$;
- évaluation du potentiel d'interaction $V_{\text{ne}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$ entre électrons & noyaux ;
- approximation adiabatique et minimisation de l'énergie libre : $\frac{\delta F^e[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0$;
- détermination des forces par $n(\mathbf{r})$;
- calcul des nouvelles positions $\mathbf{R}(t + \Delta t)$.

3.2.1 De l'énergie libre au tenseur des contraintes

Nous développons dans les paragraphes suivants la forme explicite des différentes composantes de l'énergie. L'accent est mis en particulier sur l'utilisation de l'espace de FOURIER pour calculer une partie d'entre elles. L'obtention de l'énergie libre électronique permet ainsi de dériver les forces agissant sur les noyaux ainsi que le tenseur des contraintes du système.

Espace de Fourier

Les systèmes ordonnés tels que les structures cristallines possèdent un certain nombre de symétries permettant de représenter un milieu infini par un petit nombre de constituants. La symétrie de translation du système {maille+motif}³ rend possible la modélisation d'un solide en ne traitant qu'une seule maille élémentaire, les propriétés totales étant obtenues par périodicité des grandeurs.

À l'inverse, les systèmes désordonnés tels que les liquides ou les plasmas ne possèdent pas de symétrie de translation. Par conséquent, afin d'extraire les grandeurs thermodynamiques, il est indispensable de prendre en compte un nombre suffisant de constituants

3. Nous utilisons ici les notions de cristallographie, voir [58].

dans le but de réduire les fluctuations statistiques autour des valeurs moyennes ainsi que les effets de surface. Dans un souci de limitation du temps de calcul, il est cependant nécessaire de faire intervenir le plus petit nombre possible de particules. Par conséquent, la modélisation des systèmes désordonnés passe par une astuce mathématique qui consiste à introduire artificiellement des conditions périodiques sur les variables pertinentes, la périodicité mimant ainsi un milieu infini.

Plus précisément, le système de particules est maintenu dans un volume cubique d'arête L . Les grandeurs électroniques pertinentes sont alors imposées périodiques, c.-à-d.

$$(77) \quad X(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = X(\mathbf{r}) \text{ avec } \mathbf{u} = L(u_1, u_2, u_3), \{u_1, u_2, u_3\} \in \mathbb{N}^3.$$

La périodicité des grandeurs spatiales pousse à utiliser un développement en série de FOURIER de ces grandeurs. Celui-ci est bien adapté à la résolution des équations aux dérivées partielles qui peuvent intervenir dans le problème, notamment le calcul du potentiel de HARTREE qui est la solution de l'équation de POISSON. Afin d'assurer la cohérence de l'exposé, nous rappelons la forme du développement en série de FOURIER

$$(78) \quad \mathcal{F}X(\mathbf{g}) = \frac{1}{L^3} \int_{L^3} d\mathbf{r} X(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \text{ avec } \mathbf{g} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3).$$

La grandeur de départ est obtenue à partir de sa série de FOURIER par

$$(79) \quad X(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathcal{F}X(\mathbf{g}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}.$$

Numériquement, la somme sur \mathbb{N}^3 est tronquée pour un triplé n_m^3 induisant une erreur sur les grandeurs calculées. Des tests de convergence doivent être menés pour différents n_m afin de vérifier la pertinence de la transformée de FOURIER. Il est important de noter que n_m sera d'autant plus grand que certaines grandeurs présenteront spatialement de forts gradients comme cela peut être le cas pour les potentiels d'interaction entre électrons et noyaux.

Rappelons enfin la forme de la transformée de FOURIER du produit de convolution ainsi que le théorème de PARSEVAL & PLANCHEREL qui permet de calculer les énergies dans l'espace de FOURIER,

$$(80) \quad \mathcal{F}(X \star Y)(\mathbf{g}) = L^3 \mathcal{F}X(\mathbf{g}) \mathcal{F}Y(\mathbf{g}),$$

et,

$$(81) \quad \int_{L^3} d\mathbf{r} X(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r}) = L^3 \sum_{\mathbf{g}} \overline{\mathcal{F}X(\mathbf{g})} \mathcal{F}Y(\mathbf{g}),$$

où $X \star Y$ est le produit de convolution de X et Y , et, $\overline{\mathcal{F}X(\mathbf{g})}$ est le complexe conjugué de $\mathcal{F}X(\mathbf{g})$.

Fonctionnelle cinétique & entropique et d'échange & corrélation

Les fonctionnelles F_0 et F_{xc} de l'équation (27) sont calculées en espace réel. La fonctionnelle THOMAS - FERMI est obtenue à partir de l'ajustement de PERROT [29]. L'expression de la fonctionnelle d'échange & corrélation est donnée par les équations (63), ou, (60) et (61) suivant le type de fonctionnelle choisie. Si une correction de gradient est introduite, le calcul du gradient est opéré par un passage en espace de FOURIER puis intégré en espace réel avec $h[n]$, équation (64), fonction également calculée à partir de l'ajustement de PERROT [29].

Interaction coulombienne entre électrons

De par la périodicité des grandeurs électroniques, certaines quantités, telles que l'énergie d'interaction coulombienne classique entre électrons, s'exprime simplement dans l'espace de FOURIER. En effet, le terme de HARTREE s'écrit à partir de la densité électronique en espace réel,

$$(82) \quad \begin{aligned} U_{ee} &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(n \star \frac{1}{r} \right)(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

D'après les formules du produit de convolution et du théorème de PARSEVAL & PLANCHEREL (80), l'énergie potentielle d'interaction entre électrons se réécrit⁴

$$(83) \quad \begin{aligned} U_{ee} &= \frac{L^3}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{|\mathbf{g}|^2} \mathcal{F}n(-\mathbf{g}) \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \\ &= \frac{L^3}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{|\mathbf{g}|^2} |\mathcal{F}n(\mathbf{g})|^2. \end{aligned}$$

Notons que le terme $\mathbf{g} = \mathbf{0}$, qui correspond à la charge électronique totale N_e , n'intervient pas dans la somme (83) dans la mesure où celui-ci est compensé par la charge des noyaux, le système étant globalement neutre.

4. En unités atomiques, la transformée de FOURIER du potentiel coulombien est $\mathcal{F}\left(\frac{1}{r}\right)(\mathbf{g}) = \frac{4\pi}{L^3|\mathbf{g}|^2}$, celui-ci est en effet solution de l'équation de POISSON $\Delta V = -4\pi\delta_0$. De plus, la densité électronique est une quantité réelle si bien que $\overline{\mathcal{F}n(\mathbf{g})} = \mathcal{F}n(-\mathbf{g})$.

Interaction coulombienne entre électrons et noyaux

Dans notre modèle, les noyaux sont traités classiquement. La densité de charge nucléaire, $\rho(\mathbf{r})$, peut ainsi s'écrire

$$(84) \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell).$$

Le potentiel coulombien d'interaction entre électrons et noyaux s'exprime par

$$(85) \quad V_{\text{ne}}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} \frac{Z_\ell}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{r}|},$$

dont la série de FOURIER est

$$(86) \quad \mathcal{F}V_{\text{ne}}(\mathbf{g}) = \frac{4\pi}{L^3|\mathbf{g}|^2} \sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell}.$$

Par conséquent, d'après les équations (80) et (81), il vient

$$(87) \quad U_{\text{ne}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{4\pi}{|\mathbf{g}|^2} \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell}.$$

Correction au potentiel coulombien nucléaire

Lors de l'implémentation des interactions entre électrons et noyaux, le potentiel coulombien, du fait de sa divergence au niveau du noyau atomique, est remplacé par un potentiel régularisé $V(\mathbf{r})$ ⁵. L'énergie potentielle d'interaction entre électrons et noyaux s'écrit avec la distribution des noyaux (84),

$$(88) \quad \begin{aligned} U_{\text{ne}} &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \sum_{\ell=1}^{N_i} V_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\rho \star V)(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \sum_{\ell=1}^{N_i} \mathcal{F}V_\ell(-\mathbf{g}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell}. \end{aligned}$$

Cependant, l'introduction de la régularisation « brise » l'électroneutralité au niveau des potentiels, puisque le potentiel coulombien généré par la densité nucléaire moyenne

5. Nous précisons cette notion dans un prochain paragraphe.

$\mathcal{F}\rho(\mathbf{g} = \mathbf{0})$ n'est plus compensé par celui créé par la densité électronique moyenne $\mathcal{F}n(\mathbf{g} = \mathbf{0})$. Dès lors, il est nécessaire de rajouter ce terme au sein de l'équation (88)

$$(89) \quad U_{\text{ne}} = \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \sum_{\ell=1}^{N_i} \mathcal{F}V_{\ell}(-\mathbf{g}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\ell}} - n_e \sum_{\ell=1}^{N_i} \int d\mathbf{r} \left(V_{\ell}(\mathbf{r}) - \frac{Z_{\ell}}{|\mathbf{r}|} \right).$$

À titre indicatif, si les potentiels sont identiques, $S(\mathbf{g}) = \frac{1}{N_i} \sum_{\ell=1}^{N_i} |e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\ell}}|^2$ est appelé facteur de structure.

Interaction entre noyaux

L'énergie potentielle d'interaction entre noyaux s'écrit

$$(90) \quad U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] = \sum_{\ell=1}^{N_i} \sum_{\ell' < \ell} \frac{Z_{\ell} Z_{\ell'}}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{R}_{\ell'}|}.$$

Le fait que le potentiel coulombien soit à décroissance lente impose que les interactions avec l'ensemble des cellules répliquées soient prises en compte et pas seulement la cellule de simulation. Afin de résoudre ce problème, une technique classique, dite des « Sommes d'EWALD », est employée. Celle-ci est entièrement dérivée dans l'appendice C. L'idée de la méthode est la suivante :

- ajouter et soustraire une densité électronique gaussienne « entourant » chaque noyau ;
- traiter la partie « courte portée », c'est-à-dire le noyau écranté, par une technique de *minimum image*, ne prenant en compte que les interactions avec les autres noyaux de la cellule ;
- traiter la partie « longue portée », c'est-à-dire l'écrantage électronique seul, en espace de FOURIER. Le potentiel y possède en effet une décroissance rapide.

Dérivation des forces agissant sur les noyaux

Le couplage de l'approximation adiabatique avec la théorie de la fonctionnelle de la densité conduit à une énergie libre électronique de la forme

$$(91) \quad F^e[\mathbf{R}] = \int d\mathbf{r} \mathcal{F}^e[n, \mathbf{R}],$$

et,

$$(92) \quad \frac{\delta \mathcal{F}^e[n, \mathbf{R}]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0.$$

Dans cette approximation, la force agissant sur le noyau ℓ est donnée par

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_\ell &= -\nabla_{\mathbf{R}_\ell} U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] - \nabla_{\mathbf{R}_\ell} F^e[\mathbf{R}] \\
 &= -\nabla_{\mathbf{R}_\ell} U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] \\
 (93) \quad &- \int d\mathbf{r} \left(\nabla_{\mathbf{R}_\ell} \mathcal{F}^e[n, \mathbf{R}] - (\nabla_{\mathbf{R}_\ell} n(\mathbf{r})) \frac{\delta \mathcal{F}^e[n, \mathbf{R}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \\
 &= -\nabla_{\mathbf{R}_\ell} U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] - \int d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}_\ell} \mathcal{F}^e[n, \mathbf{R}].
 \end{aligned}$$

L'équation (93) est une version « fonctionnelle de la densité » du théorème de HELLMAN & FEYNMAN [55]. Le seul terme au sein de la fonctionnelle d'énergie libre électronique contenant *explicitement* les positions des noyaux est l'énergie potentielle d'interaction entre électrons et noyaux, si bien que la force peut s'écrire

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_\ell &= -\nabla_{\mathbf{R}_\ell} (U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] + U_{\text{ne}}[\mathbf{R}]) \\
 (94) \quad &= -\nabla_{\mathbf{R}_\ell} U_{\text{nn}}[\mathbf{R}] + \imath \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \mathbf{g} \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \sum_{\ell=1}^{N_i} \mathcal{F}V_\ell(-\mathbf{g}) e^{-\imath \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell}.
 \end{aligned}$$

Le terme d'interaction entre noyaux est évalué par la technique des sommes d'EWALD.

Tenseur des contraintes

Soient $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, les vecteurs engendrant la maille primitive de calcul ou la boîte de simulation. On introduit le tenseur des déformations, $\boldsymbol{\varepsilon}$, qui transforme la maille en une maille générée par les vecteurs $\{\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{a}, \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{b}, \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{c}\}$. Le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ est défini par

$$(95) \quad \sigma^{\mu\nu} = \left. \frac{\partial F[\boldsymbol{\varepsilon}]}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \right|_{\varepsilon_{\mu\nu}=0},$$

où $F[\boldsymbol{\varepsilon}]$ est l'énergie libre du système sous la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$.

La pression du système est reliée au tenseur des contraintes selon

$$(96) \quad P = -\frac{1}{3V} \text{Tr } \boldsymbol{\sigma}.$$

Avec les notations du paragraphe 2.1.1, le tenseur des contraintes s'exprime par [59]

$$(97) \quad \sigma^{\mu\nu} = -\sum_{\ell} \left\langle \frac{p_\ell^\mu p_\ell^\nu}{m_\ell} \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ \ell \neq \ell'}} \left\langle \frac{(\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_{\ell'})^\mu (\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_{\ell'})^\nu}{|\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_{\ell'}|} \partial_r V(\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_{\ell'}) \right\rangle,$$

les indices ℓ et ℓ' couvrant l'ensemble des particules du système, indépendamment de leur nature. Nous introduisons également le tenseur des contraintes microscopique $\boldsymbol{\varsigma}$ —

à l'opposé du précédent dit macroscopique — défini par

$$(98) \quad \varsigma^{\mu\nu} = - \sum_{\ell} \frac{p_{\ell}^{\mu} p_{\ell}^{\nu}}{m_{\ell}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ \ell \neq \ell'}} \frac{(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'})^{\mu} (\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'})^{\nu}}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|} \partial_r V(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}),$$

c'est-à-dire

$$(99) \quad \sigma^{\mu\nu} = \langle \varsigma^{\mu\nu} \rangle.$$

Si le potentiel d'interaction est *coulombien*, l'équation (97) conduit au théorème du viriel

$$(100) \quad P = \frac{1}{3V} (2 \langle K \rangle + \langle U \rangle).$$

Dans le cas d'une approche par dynamique moléculaire quantique ou semi-classique, le tenseur des contraintes microscopique peut se formuler par

$$(101) \quad \begin{aligned} \varsigma^{\mu\nu} = & \left. \frac{\partial(F_0 + F_{xc})[\boldsymbol{\varepsilon}]}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \right|_{\varepsilon_{\mu\nu}=0} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{|\mathbf{g}|^2} \left| \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \right|^2 \left(2 \frac{g^{\mu} g^{\nu}}{g^2} - \delta^{\mu\nu} \right) \\ & - \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \mathcal{F}n(\mathbf{g}) \left[\sum_{\ell=1}^{N_i} e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \left(\mathcal{F}V_{\ell}(-\mathbf{g}) \delta^{\mu\nu} + 2 \frac{\partial \mathcal{F}V_{\ell}(\mathbf{g})}{\partial g^2} g^{\mu} g^{\nu} \right) \right] \\ & + \left[n_e \sum_{\ell=1}^{N_i} \int d\mathbf{r} \left(V_{\ell}(\mathbf{r}) - \frac{Z_{\ell}}{|\mathbf{r}|} \right) \right] \delta^{\mu\nu} \\ & + \sum_{\ell=1}^{N_i} M_{\ell} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^{\mu} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^{\nu} \\ & + \varsigma_{\text{Ewald}}^{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Le premier terme de l'équation (101) correspond au terme cinétique & entropique et d'échange & corrélation électronique. Dans le cas quantique, celui-ci est non local de la forme (97) alors qu'il est purement local dans l'approche THOMAS - FERMI. En effet, la localité de la théorie implique que le tenseur des contraintes est diagonal⁶. Le second terme correspond à l'interaction entre électrons, terme non diagonal. Le troisième terme provient de l'interaction entre électrons et noyaux, qui peut être non coulombienne. Enfin, les deux derniers termes sont les contributions purement nucléaires au tenseur des contraintes microscopique, la partie potentielle est évaluée par la dérivation

6. voir § 4.1.1.

des sommes d'EWALD⁷. La forme du tenseur nucléaire avait été développée avant son pendant quantique par BERNU & VIEILLEFOSSE [60].

Dans l'ensemble canonique, la partie cinétique nucléaire amène à une contribution diagonale au tenseur des contraintes selon

$$(102) \quad \left\langle \sum_{\ell=1}^{N_i} M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^\mu \dot{\mathbf{R}}_\ell^\nu \right\rangle = \frac{3N_i}{\beta} \delta^{\mu\nu}.$$

3.2.2 Dynamique moléculaire

L'évolution temporelle des noyaux sous l'action des forces \mathbf{F} est effectuée par dynamique moléculaire, c'est-à-dire que les particules sont propagées dans le temps d'après les équations de NEWTON. Le mouvement est discrétisé temporellement, le pas de temps est noté Δt . Les positions et vitesses sont continues et décrites sur $[0, L]^3 \times \mathbb{R}^{+3}$, où L est la dimension de l'arête de la boîte de simulation. Nous rappelons qu'afin de simuler un milieu infini, des conditions périodiques sont imposées aux bords de la cellule. Un noyau sortant par une face du cube y revient par la face opposée.

Ensemble microcanonique

L'ensemble statistique naturel de la dynamique moléculaire est l'ensemble microcanonique.

Les équations de VERLET n'utilisent que la connaissance des positions. La détermination de celles-ci à $t + \Delta t$ est déduite de

$$(103) \quad \mathbf{R}_\ell(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_\ell(t) - \mathbf{R}_\ell(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_\ell(t)}{M_\ell} \Delta t^2.$$

L'erreur effectuée sur la propagation est en $\mathcal{O}(\Delta t^4)$. La vitesse est obtenue par

$$(104) \quad \dot{\mathbf{R}}_\ell(t) = \frac{\mathbf{R}_\ell(t + \Delta t) - \mathbf{R}_\ell(t - \Delta t)}{2\Delta t}.$$

L'algorithme du saut de mouton (« Leap Frog ») utilise à la fois les positions et les vitesses mais décalées d'un demi pas de temps. L'évolution de la position est alors donnée par

$$(105) \quad \mathbf{R}_\ell(t + \Delta t) = \mathbf{R}_\ell(t) + \dot{\mathbf{R}}_\ell\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t,$$

et celle de la vitesse,

$$(106) \quad \dot{\mathbf{R}}_\ell\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{\mathbf{R}}_\ell\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}_\ell(t)}{M_\ell} \Delta t.$$

7. voir l'appendice C pour sa dérivation.

Ces dynamiques admettent comme invariant

$$(107) \quad I = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_i} \left(M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^2 - \int dt \mathbf{F}_\ell(t) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\ell(t) \right).$$

À température électronique nulle, I n'est autre que l'énergie. Par contre, dans le cas d'une fonctionnelle à température non nulle, l'invariant lié au Lagrangien (15) est

$$(108) \quad I = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_i} M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \frac{Z_\ell Z_{\ell'}}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|} + F^e(\mathbf{R})$$

Cette approche est, par conséquent, problématique pour l'évaluation de propriétés à température donnée. Pour l'utiliser, il faut être capable de générer des positions qui soient compatibles avec la température désirée. L'un des moyens d'obtenir ce type de configuration est de relaxer le système en imposant que la température de la composante nucléaire soit celle recherchée⁸.

Ensemble isocinétique

L'ensemble isocinétique consiste à conserver l'énergie cinétique nucléaire au cours du temps [61]. Si β^{-1} est la température du système, on a

$$(109) \quad \beta^{-1} = \frac{1}{3N_i} \sum_{\ell=1}^{N_i} M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^2.$$

La fonction de partition, \mathcal{Z}^K , d'un tel ensemble s'écrit avec les notations du paragraphe 2.1.3

$$(110) \quad \mathcal{Z}^K = \int d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}} \delta \left(\sum_{\ell=1}^{N_i} M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^2 - \frac{3N_i}{\beta} \right) e^{-\beta U(\mathbf{R})}$$

L'équation (110) prouve que la partie potentielle de la fonction de partition de cette ensemble est identique à celle canonique, si bien que les propriétés structurales dans l'ensemble canonique peuvent être déterminées dans l'ensemble isocinétique.

Plusieurs algorithmes peuvent être mis en place pour maintenir l'énergie cinétique des noyaux constante. Le plus simple est de multiplier les vitesses des particules à chaque pas de temps. Ceci correspond, dans l'algorithme « Leap Frog », à ajouter à l'équation (106), l'homothétie

$$(111) \quad \dot{\mathbf{R}}_\ell(t) \rightarrow \sqrt{\frac{3N_i}{\beta \sum M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell(t)^2}} \dot{\mathbf{R}}_\ell(t).$$

8. La température électronique est, elle, imposée dans le choix de la fonctionnelle.

La seconde possibilité est de modifier les équations du mouvement en imposant la conservation de l'énergie cinétique. Ceci peut être obtenu en utilisant un multiplicateur de LAGRANGE sur l'équation de l'impulsion [62]

$$(112) \quad M_\ell \ddot{\mathbf{R}}_\ell(t) = \mathbf{F}_\ell(t) - \alpha [\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell(t)$$

avec

$$(113) \quad \alpha [\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] = \frac{\sum_\ell \mathbf{F}_\ell(t) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\ell(t)}{\sum_\ell M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell(t)^2}$$

L'introduction de cette force de frottement entraîne $\partial_t K_n = 0$ avec K_n l'énergie cinétique des noyaux.

Le code OFMD utilise une implémentation de cet algorithme qui possède la propriété supplémentaire d'invariance par renversement temporel [63].

Équivalence des ensembles

L'intérêt de l'ensemble isocinétique est de pouvoir simuler le système à la température désirée. Puisque l'ensemble statistique naturel de la dynamique moléculaire est l'ensemble microcanonique, une comparaison de certaines propriétés dans chacun des ensembles doit être menée.

Le gaz coulombien, c.-à-d. dans lequel les particules n'interagissent que par interaction coulombienne pure, sert de prototype pour tester l'équivalence des ensembles. À titre d'illustration, 250 noyaux d'hydrogène ont été propagés pendant cent périodes plasma, T_p , avec un pas de temps de $T_p/40$. La simulation dans l'ensemble microcanonique a été conduite en partant d'une configuration des noyaux extraite de la simulation isocinétique relaxée. L'énergie totale par particule, E/N_i , et l'énergie cinétique par particule, T/N_i , sont représentées sur la figure 4.

L'énergie totale dans l'ensemble microcanonique E^m/N_i est bien conservée et sa valeur dans l'ensemble isocinétique fluctue autour de E^m/N_i après une période transitoire de relaxation de quelques périodes plasma T_p . Inversement, la « température »⁹ dans l'ensemble microcanonique fluctue autour de celle de l'ensemble isocinétique. Notons que les fluctuations diminuent avec le nombre de particules.

Au delà des moyennes énergétiques, la comparaison de propriétés structurales ou dynamiques¹⁰ dans chacun des ensembles est primordiale. Une simulation a été menée avec 686 particules durant $300T_p$ pour des couplages de $\Gamma = 5$ et $\Gamma = 50$. Les fonctions de distribution de paire et d'autocorrélation de vitesse sont exposées sur les figures 5 et 6.

Deux éléments sont ici mis en lumière :

9. La température est ici reliée à la valeur moyenne de l'énergie cinétique selon la formule (109).

10. Nous reviendrons sur la définition des grandeurs décrites au paragraphe 5.1.

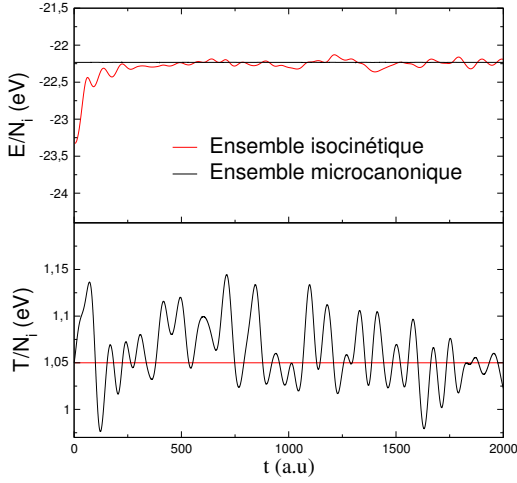


Figure 4 - Comparaison des énergies totales et cinétiques des ensembles isocinétique et microcanonique. L'énergie totale est conservée dans l'ensemble microcanonique alors que celle de l'ensemble isocinétique fluctue autour de cette valeur. La situation est inversée pour l'énergie cinétique.

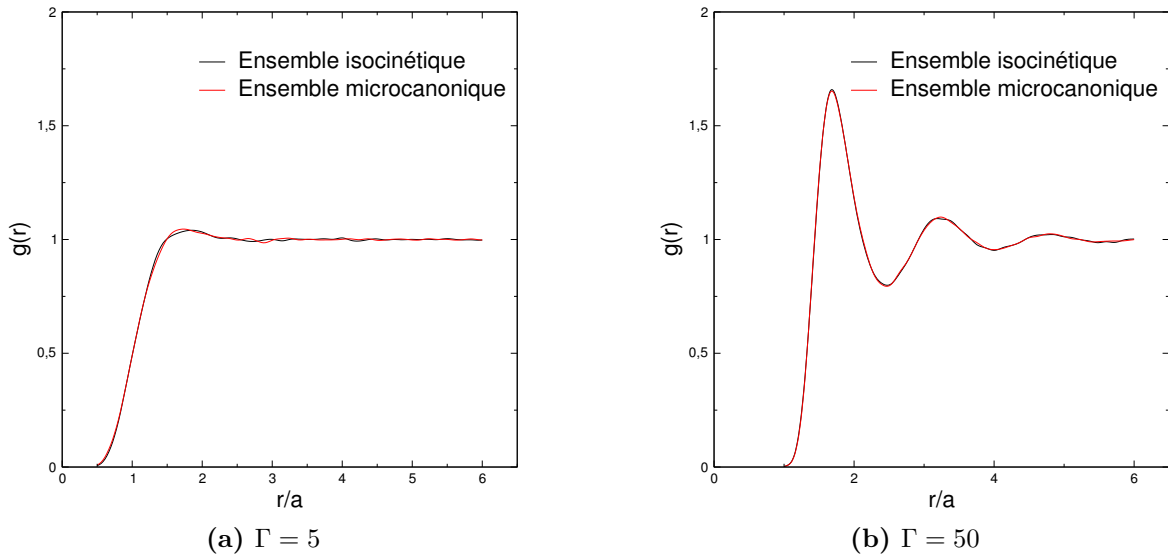


Figure 5 - Fonctions de distribution de paire des ensembles isocinétique et microcanonique. Les deux ensembles statistiques conduisent aux mêmes propriétés structurales.

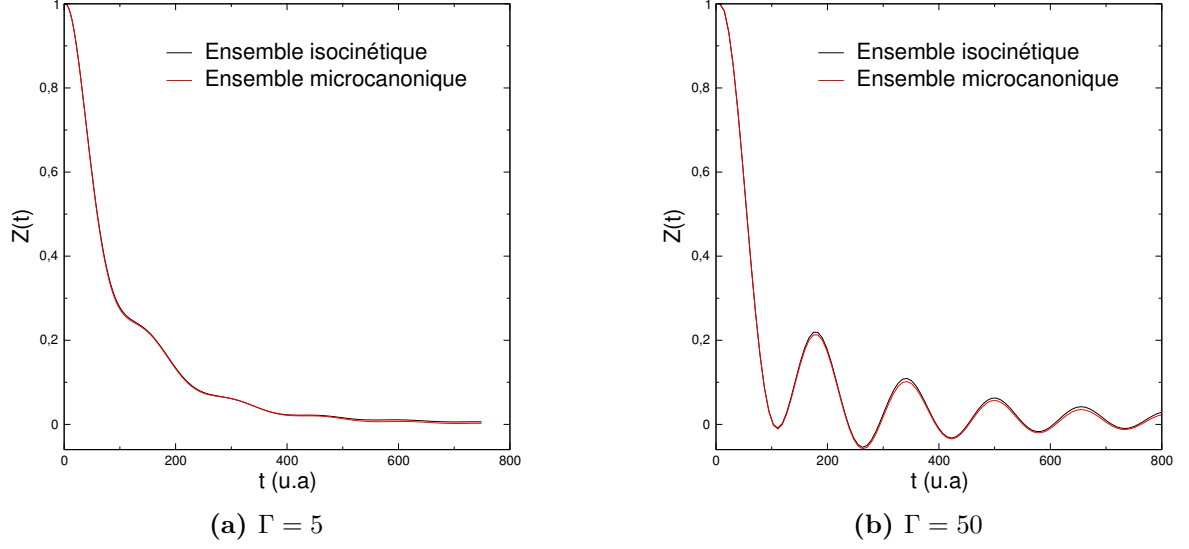


Figure 6 - Fonctions d'autocorrélation de vitesse des ensembles isocinétique et microcanonique. Les deux ensembles statistiques conduisent aux mêmes propriétés dynamiques.

- l'ensemble microcanonique reproduit les propriétés configurationnelles de l'ensemble isocinétique qui sont identiques à celles de l'ensemble canonique comme l'indique la figure 5. Il est donc possible d'utiliser l'ensemble microcanonique pour déterminer les propriétés dans l'ensemble canonique ;
- les propriétés dynamiques dans les ensembles isocinétique et microcanonique sont pratiquement identiques. Ce résultat, non trivial, permet d'envisager de mener toutes les simulations dans l'ensemble isocinétique. Ce point a été également vérifié sur le calcul du coefficient de diffusion par rapport aux travaux de HANSEN [1].

Afin de confirmer les résultats fournis par les fonctions d'autocorrélation de vitesse dans l'ensemble isocinétique, il est intéressant de comparer les distributions de vitesse produites par cet ensemble. L'histogramme de la répartition de vitesse est construit toutes les cinq périodes plasma et la moyenne est effectuée sur cet ensemble de configurations. Les barres d'erreur correspondent à deux écarts-types. Enfin, celle-ci est comparée à la distribution canonique, distribution de vitesse de l'ensemble canonique, $P(v)$,

$$(114) \quad P(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta M_\ell)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{1}{2} \beta M_\ell v^2}.$$

Les résultats sont représentés sur la figure 7.

Les deux distributions coïncident pour les deux constantes de couplage. Il est utile de comparer les moments des distributions qui permettent de reconstruire entièrement cette dernière, c.-à-d.

$$(115) \quad M^n = \int_{\mathbb{R}^+} v^n P(v) dv.$$

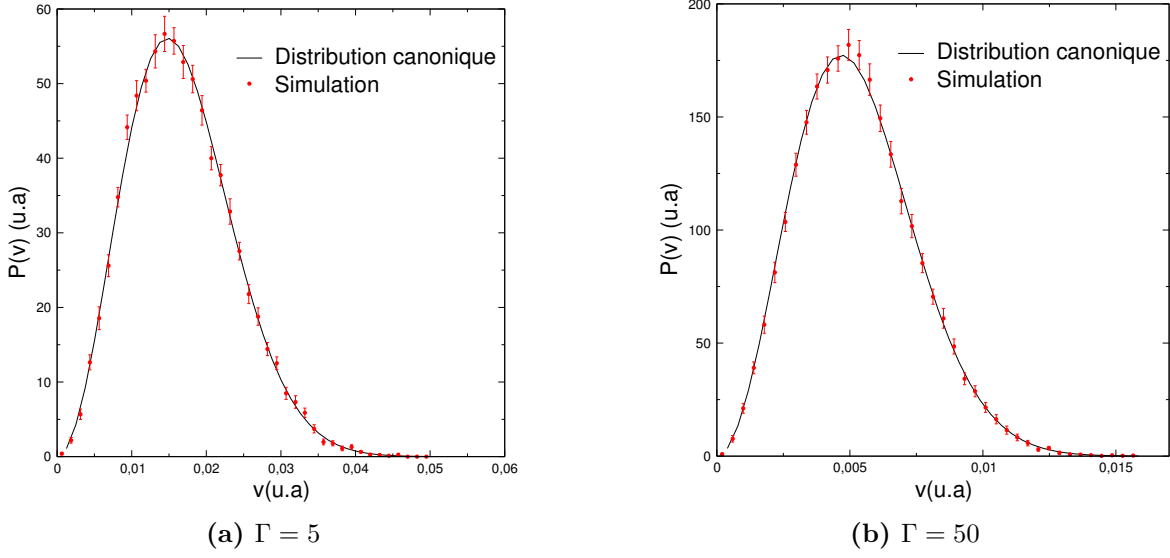


Figure 7 - Distributions de vitesse isocinétique et canonique. L'ensemble isocinétique reproduit, aux fluctuations près, la distribution de vitesse de l'ensemble canonique.

Comme l'indiquent les tableaux 2, les premiers moments sont reproduits avec une erreur inférieure à 0,2%.

(a) $\Gamma = 5$				(b) $\Gamma = 50$			
n	I	B	Δ	n	I	B	Δ
1	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0	1	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$	0,2
2	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	0,1	2	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$	0,1
3	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	0,1	3	$2,31 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$	0,2

Tableau 2 - Comparaison des moments de la distribution de vitesse isocinétique et de BOLTZMANN. I représente les simulations dans l'ensemble isocinétique, B correspond aux calculs pour la distribution de BOLTZMANN et Δ est l'erreur en pourcent.

Les résultats sont similaires dans le cas d'un nombre de particules plus faible, malgré les fluctuations plus importantes.

Par conséquent, l'ensemble isocinétique permet de reproduire la distribution de vitesse de BOLTZMANN avec une excellente précision. Compte tenu des erreurs statistiques sur les grandeurs dynamiques, il est envisageable de déterminer celles-ci dans l'ensemble isocinétique.

3.2.3 Approximation adiabatique et minimisation

Plusieurs méthodes ont été développées, dans le cadre de la physique de la matière condensée, pour coupler la dynamique des noyaux avec l'approximation adiabatique électronique. Deux d'entre elles sont présentées dans le cadre de l'approche sans orbitale, c'est-à-dire avec la densité électronique comme variable pertinente.

Algorithme de Car & Parrinello

Cette technique a été introduite par CAR & PARRINELLO [21] et adaptée à l'approche sans orbitale par PEARSON *et al* [22]. Son utilisation dans le domaine plasma a été conduite par CLÉROUIN [33].

L'idée consiste à imposer une dynamique effective sur la densité électronique qui permette de maintenir celle-ci « proche » de la solution adiabatique. L'avantage de cette technique est d'éviter une minimisation de l'énergie libre à chaque pas de temps. Le lagrangien « effectif » qui pilote la dynamique électronique et nucléaire s'écrit

$$(116) \quad L = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_i} M_{\ell} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \frac{Z_{\ell} Z_{\ell'}}{|\mathbf{R}_{\ell} - \mathbf{R}_{\ell'}|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{g} \Lambda(\mathbf{g}) [\partial_t \mathcal{F}n(\mathbf{g})]^2 - F^e[n, \mathbf{R}].$$

L'équation d'EULER-LAGRANGE appliquée à la variable électronique amène à

$$(117) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\delta L}{\delta \mathcal{F}n(\mathbf{g})} \right) - \frac{\delta L}{\delta \mathcal{F}n(\mathbf{g})} = 0 \Rightarrow \Lambda(\mathbf{g}) \frac{\partial^2 \mathcal{F}n(\mathbf{g})}{\partial t^2} = - \frac{\delta F^e[n, \mathbf{R}]}{\delta n(\mathbf{g})}.$$

Le gradient de l'énergie libre $\frac{\delta F^e[n, \mathbf{R}]}{\delta \mathcal{F}n(\mathbf{g})}$ agit comme une force qui « ramène » la densité vers sa valeur adiabatique, c'est-à-dire $\frac{\partial^2 \mathcal{F}n(\mathbf{g})}{\partial t^2} = 0$.

Pour des raisons numériques, la dynamique électronique fictive est effectuée dans l'espace de FOURIER. D'une part, la condition de normalisation y est facile à imposer, il suffit d'annuler la force sur $\mathcal{F}n(\mathbf{g} = 0)$. D'autre part, la maintien de la densité électronique proche de sa valeur adiabatique est effectué en découplant les modes caractéristiques électroniques et nucléaires, soit en choisissant une masse électronique fictive dépendante du mode [22] $\Lambda(\mathbf{g})$.

Cette technique a été utilisée dans la première implémentation du code de calcul [64]. Elle a cependant été abandonnée au profit d'une méthode de minimisation directe pour deux raisons :

- le découplage des modes électroniques et nucléaires impose un pas de temps très faible par rapport à celui choisi dans le cas d'une minimisation directe et limite les temps de simulation ;

- aucune contrainte de positivité de la densité n'est imposée si bien que celle-ci peut prendre des valeurs négatives lors de l'évolution temporelle. Tenter d'imposer cette positivité en espace réciproque n'est pas du tout trivial.

Orbitale fictive & algorithme de gradients conjugués

L'un des problèmes majeurs de la dynamique CAR-PARINELLO est de maintenir la densité électronique positive, notamment en espace réciproque. En espace réel, cette condition est facile à imposer en introduisant ψ sous la forme

$$(118) \quad n(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^2.$$

ψ est appelée orbitale fictive pour sa forme similaire à l'équation (17). Cependant, contrairement à (17), ψ est une fonction de trois variables. La conservation de la charge se traduit sur la fonction ψ par

$$(119) \quad \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})^2 = N_e.$$

Le principe variationnel (23) peut s'écrire avec la nouvelle variable ψ

$$(120) \quad \begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \arg \min_{n'(\mathbf{r})} \left\{ F^e[n'] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n'(\mathbf{r}) - N_e \right) \right\} \\ &\Rightarrow 2 \frac{\delta F^e[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r}) = \mu \psi(\mathbf{r}) \\ &\Rightarrow \mathcal{H}[n(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = \mu \psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

De manière explicite, en introduisant la fonctionnelle sans orbitale complète, c'est-à-dire en incluant les corrections de gradient, le principe variationnel (120) se récrit

$$(121) \quad -4h[n]\Delta\psi(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \mu\psi(\mathbf{r})$$

avec

$$(122) \quad \mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta F_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 4 \frac{\delta h[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{|\nabla\psi(\mathbf{r})|^2}{\psi(\mathbf{r})}.$$

L'introduction de la variable ψ conduit ainsi à une équation aux valeurs propres analogue à l'équation de SCHRÖDINGER avec une « masse » électronique dépendante de la position. D'ailleurs, l'équation (120) est formellement une équation de SCHRÖDINGER dans le cas d'une fonctionnelle avec correction de gradient à température nulle puisque dans ce cas $h[n]$ est une constante.

Plusieurs techniques de minimisation de l'énergie basées sur la variable ψ ont été développées [17]. En principe, n'importe quel algorithme de résolution des équations de

KOHN - SHAM peut être mis en oeuvre dans cette approche. Dans cette optique, nous avons utilisé un algorithme de minimisation par gradients conjugués sous contrainte [65] introduit initialement pour les problèmes de type KOHN - SHAM. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de paramètre libre pour ajuster le processus de minimisation, contrairement, par exemple, aux méthodes de relaxation [17].

Tout comme dans la référence [65], nous utilisons la notation bra et ket de DIRAC pour représenter les vecteurs et les produits scalaires (intégrales dans les espaces réel et réciproque).

A partir du gradient $H^{(\ell)}$ et du multiplicateur de LAGRANGE $\mu^{(\ell)}$ de l'itération ℓ , donnés par les équations (123) et (124),

$$(123) \quad H^{(\ell)} = \frac{\delta F^e[n]^{(\ell)}}{n(\mathbf{r})},$$

$$(124) \quad \mu^{(\ell)} = \frac{1}{N_e} \langle \psi^{(\ell)} | H^{(\ell)} | \psi^{(\ell)} \rangle,$$

est construit le vecteur gradient à pas optimal (« Steepest Descent »),

$$(125) \quad |\xi^{(\ell)}\rangle = 2(\mu^{(\ell)} - H^{(\ell)}) |\psi^{(\ell)}\rangle,$$

puis son conjugué,

$$(126) \quad |\varphi^{(\ell)}\rangle = |\xi^{(\ell)}\rangle + (1 - \delta_\ell^1) \frac{\langle \xi^{(\ell)} | \xi^{(\ell)} \rangle}{\langle \xi^{(\ell-1)} | \xi^{(\ell-1)} \rangle} |\psi^{(\ell)}\rangle.$$

Afin d'assurer la conservation de la charge, celui-ci est rendu orthogonal à $|\psi^{(\ell)}\rangle$ et normé à N_e

$$(127) \quad |\varphi'^{(\ell)}\rangle = \left(1 - \frac{1}{N_e} |\psi^{(\ell)}\rangle \langle \psi^{(\ell)}| \right) |\varphi^{(\ell)}\rangle,$$

$$(128) \quad |\phi^{(\ell)}\rangle = \sqrt{\frac{N_e}{\langle \varphi'^{(\ell)} | \varphi'^{(\ell)} \rangle}} |\varphi'^{(\ell)}\rangle.$$

Enfin, l'orbitale de l'itération $\ell + 1$ est déterminée par l'équation

$$(129) \quad |\psi^{(\ell+1)}\rangle = \cos \theta^{(\ell)} |\psi^{(\ell)}\rangle + \sin \theta^{(\ell)} |\phi^{(\ell)}\rangle$$

avec

$$(130) \quad \theta^{(\ell)} = \arg \min_{\theta} \left\{ F^e \left[\cos \theta |\psi^{(\ell)}\rangle + \sin \theta |\phi^{(\ell)}\rangle \right] \right\}.$$

La minimisation à une dimension (130) est opérée par un algorithme de BRENT [57]. Le critère de convergence ϵ , paramètre d'entrée du code, est relié à l'énergie libre par atome sous la forme $\frac{\langle F^e \rangle}{N_i} < \epsilon$.

Convergence de l'algorithme

Plusieurs remarques sont nécessaires concernant la convergence de l'algorithme dans le cas d'une fonctionnelle incluant un terme correctif de gradient :

- deux opportunités sont offertes pour calculer (123) :
 - calculer directement $\Delta\psi(\mathbf{r})$ et $|\nabla\psi(\mathbf{r})|^2$, ce qui entraîne le calcul supplémentaire de FFT de $\psi(\mathbf{r})$ et de quatre FFT inverses. Nous verrons que le calcul des FFT pénalise la performance du code et peut dominer en terme de temps de calcul si bien qu'ajouter cinq transformées à chaque évaluation peut devenir limitant ;
 - utiliser directement la densité $n(\mathbf{r})$ pour évaluer les gradients et laplacien, réduisant le nombre de FFT supplémentaires à quatre.

Cette seconde option s'est révélée instable numériquement, dans les limites de l'algorithme utilisé, et il semble impératif de travailler sur la variable $\psi(\mathbf{r})$.

- la convergence de l'algorithme « brut » est efficace sur certaines structures comme du béryllium en cfc. Cependant, elle peut être très difficile à atteindre sur des structures plus complexes. Afin de rendre robuste la méthode, il est intéressant de décomposer la minimisation en deux étapes successives :
 - La première correspond à une minimisation sur la fonctionnelle TF. Les caractéristiques mathématiques de cette fonctionnelle permettent une convergence monotone¹¹ de l'énergie libre. Cette monotonie est absente lors de l'introduction de la fonctionnelle d'échange & corrélation.
 - La seconde opère la minimisation de la fonctionnelle totale en utilisant la densité TF comme densité initiale. La densité solution est très proche de celle TF, hormis au voisinage du noyau pour la fonctionnelle avec gradients. Cependant, l'utilisation d'une régularisation du potentiel coulombien réduit cette différence si bien que la seconde convergence est atteinte en un nombre très restreint de pas de minimisation.

Notons que cette décomposition, outre la robustesse qu'elle apporte, permet également un gain en terme de temps de calcul dans la mesure où elle réduit le nombre de pas au cours desquels sont calculées la fonctionnelle d'échange & corrélation ou celle incluant les gradients.

3.3 Parallélisation ou « comment être asocial... »

L'objectif de la parallélisation est de faire évoluer en parallèle plusieurs processus d'un même programme afin d'en réduire le temps d'exécution.

Une parallélisation efficace repose sur la possibilité d'avoir des processus indépendants, c'est-à-dire que chacun effectue certaines opérations sans connaître les tâches ou les données des autres processus. Prenons un exemple : supposons que n personnes de même efficacité soient présentes pour dépouiller b bulletins de vote. Le travail sera le plus rapidement effectué si chacune s'occupe de n/b bulletins et si aucune d'entre elles ne doit

11. Par monotone, nous entendons $|F_{\ell+2}^e - F_{\ell+1}^e| < |F_{\ell+1}^e - F_{\ell}^e|$.

attendre les résultats d'une de ses congénères ou les instructions d'une autre personne. Toute communication d'information entraîne une diminution de l'efficacité puisqu'elle empêche le comptage durant cette période. A la fin, il suffit que chacune annonce la somme à tour de rôle pour que chacune puisse calculer les résultats. En d'autres termes, le parallélisme ne s'épanouit que dans l'asocialité.

Ce petit exemple fait comprendre qu'il est primordial de limiter le temps de communication entre les processus et de répartir de manière optimale les données à traiter pour que chaque processus ait une charge de travail équivalente.

L'approche sans orbitale se prête particulièrement bien à la parallélisation [17]. En effet, le calcul des différents termes de l'énergie libre (45) correspondent à des intégrales de fonctions locales en espace réel, comme les termes cinétique & entropique ou d'échange & corrélation ¹², ou en espace réciproque dans le cas de l'interaction entre électrons (83) ou électrons et noyaux (87). L'implémentation de ces calculs d'énergie au sein du code OFMD, en particulier leur « espace de calcul », sont résumés à travers l'équation (131),

$$(131) \quad \begin{aligned} F^e[n] = & \int d\mathbf{r} (t[n] - \beta^{-1}s[n]) + \int d\mathbf{r} \mathcal{F}_{xc}[n] \\ & + \int d\mathbf{g} |\mathcal{F}n(\mathbf{g})|^2 \frac{4\pi}{g^2} + \int d\mathbf{g} \mathcal{F}V(\mathbf{g}) \mathcal{F}n(-\mathbf{g}) \end{aligned}$$

où $t[n]$ est la densité d'énergie cinétique TF, $s[n]$ la densité d'entropie TF et $\mathcal{F}_{xc}[n]$ la densité d'énergie libre d'échange & corrélation.

De telles intégrales peuvent être scindées en intégrales partielles sur une partie du volume puis sommées pour obtenir l'intégrale totale. En effet, si la volume de simulation s'écrit $V = \biguplus_{\ell=1}^{N_p} V_\ell$, avec N_p le nombre de sous-volumes disjoints, l'intégrale de la fonction locale $F[n(\mathbf{r})]$ se décompose en

$$(132) \quad \int_V d\mathbf{r} F[n(\mathbf{r})] = \sum_{\ell=1}^{N_p} \int_{V_\ell} d\mathbf{r} F[n(\mathbf{r})].$$

Cette propriété est intéressante du point de vue de l'implémentation dans la mesure où :

- chaque processus traite un volume de données N_p -fois plus restreint, c'est-à-dire qu'il effectue des sommes, produits ou calcule des fonctions sur des tableaux N_p fois plus petits ;
- chaque processus connaît l'intégrale entière avec un transfert de donnée se limitant à N_p réels ¹³.

Ainsi, au travers de l'équation (131), chaque processus possède une partie de la densité en espace réel $n(\mathbf{r})$ et en espace réciproque $\mathcal{F}n(\mathbf{g})$, et, effectue l'intégration des grandeurs énergétiques sur ses sous-espaces.

12. Nous laissons ici de côté l'introduction de corrections de gradients dans la partie cinétique & entropique, celle-ci étant non locale. Son évaluation nécessite de multiples passages en espace de FOURIER (voir 3.2.3) et ainsi un transfert d'information.

13. L'ordre de grandeur de N_p est de 100 contre des tailles de grilles de l'ordre de 100^3 .

L'efficacité de la parallélisation se juge par son extensibilité¹⁴, c'est-à-dire le rapport de temps de calcul entre N_p processus parallèles et un seul processus. Une extensibilité linéaire se définit par le fait qu'une utilisation de N_p processus est N_p fois plus performante qu'un seul processus [17].

Ainsi, une théorie totalement locale est pratiquement linéaire, au transfert de l'intégrale partielle près. Par contre, la non-localité entraîne automatiquement une extensibilité non linéaire dans le mesure où l'évaluation d'une intégrale nécessite la connaissance des variables sur l'intégralité de la grille, c'est-à-dire un transfert d'information important, notamment lors des FFT.

Dans cette optique, le code OFMD a été parallélisé en utilisant le jeu de bibliothèques *Message Passing Interface* [66]. Ces bibliothèques ont été élaborées pour un système à mémoire distribuée, chaque processus possède ses propres variables et ne connaît pas celles des autres processus.

Deux éléments de la méthode sans orbitale dominant le temps de calcul :

- le calcul de la fonctionnelle cinétique & entropique (45) est réalisé en utilisant le développement en polynôme de CHEBYCHEV dû à PERROT [29, 31]. Il nécessite donc l'évaluation d'un nombre important de puissances de la densité, représentée sous la forme d'un tableau dont la taille est de l'ordre de 100^3 ;
- l'évaluation de la densité électronique en espace réciproque effectuée par FFT.

Les différentes phases de parallélisation peuvent être déduites de l'algorithme de minimisation par gradients conjugués. Les équations (126) à (128) font intervenir des normalisations donc des intégrales sur l'espace de simulation et nécessitent ainsi le transfert d'intégrales partielles, transfert qui reste cependant négligeable face aux autres centres de coût. Le calcul du terme $H^{(\ell)}$ est légèrement plus coûteux qu'un calcul d'énergie car il implique l'évaluation d'un plus grand nombre de puissances de la densité électronique. Pour cette raison, il est intéressant d'utiliser un algorithme de BRENT, qui ne fait intervenir que des calculs énergétiques pour la minimisation unidimensionnelle (130).

L'extensibilité de l'implémentation OFMD a été testée sur deux cas :

- quatre atomes de fer placés sur une structure cfc avec une grille électronique de 80^3 points et une convergence en énergie libre de 10^{-3} u.a ;
- quatre atomes de fer placés sur une structure cfc avec une grille électronique de 120^3 points et une convergence en énergie libre de 10^{-3} u.a.

Notons que le découpage en volume s'effectue sur la dernière direction, chaque processus possède $N \times N \times \frac{N}{N_p}$ points de la grille avec N sa taille linéaire. L'extensibilité d'un calcul τ est définie par

$$(133) \quad \tau = \frac{\text{Temps de calcul pour 1 processus}}{\text{Temps de calcul pour } N_p \text{ processus}}.$$

La figure 8 représente les résultats en terme d'extensibilité τ des différentes phases du calcul.

14. Nos amis anglo-saxons utilise le terme *scaling*.

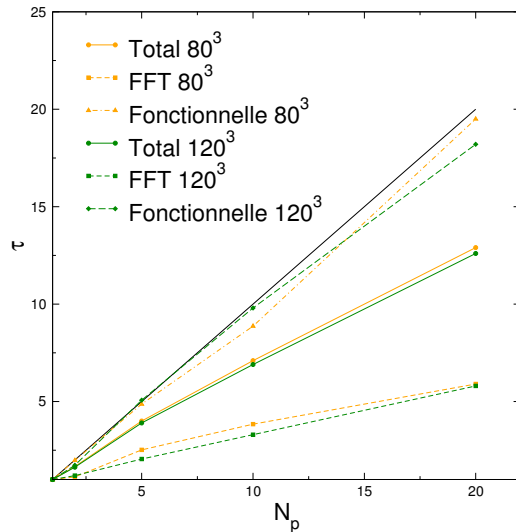


Figure 8 - Extensibilité de l'implémentation pour deux tailles de grille électronique. Les calculs de fonctionnelles cinétique sont linéaires à l'opposé des transformées de FOURIER rapides. La courbe noire correspond à une extensibilité linéaire.

Comme cela a été indiqué, le comportement du calcul de la fonctionnelle cinétique & entropique est pratiquement linéaire pour les deux tailles de grille. Par contre, le calcul des FFT, effectué par un algorithme parallèle FFTW [67], n'est pas du tout linéaire et influe très nettement sur l'extensibilité totale. En effet, avec le nombre de processus croissant, la part du calcul de la fonctionnelle se réduit d'autant et les FFT deviennent alors plus coûteuses que celui-ci. Malgré ce comportement non linéaire, la parallélisation devient indispensable lorsque le nombre de particules augmente. Celle-ci a permis, par exemple, de réaliser la dynamique de **1024 atomes d'or** avec une grille électronique décrite sur 200^3 points. Chaque pas de temps demandait 47 s de calcul sur 200 processeurs. Ce type de calcul est inenvisageable en monoprocesseur.

3.4 Régularisation du potentiel nucléaire

3.4.1 De la nécessité d'une régularisation

L'un des problèmes majeurs de l'approche tridimensionnelle est la divergence du potentiel coulombien nucléaire. Nous avons déjà évoqué cette divergence dans le modèle AAM qui était régularisée à une distance de l'ordre du fermi. Cette approche est inutilisable dans le cas tridimensionnel dans la mesure où l'accès à de telles distances demanderait une grille extrêmement fine, de l'ordre de 10^9 points pour un noyau de fer à la densité du solide...

Afin de pallier ce problème, une méthode de régularisation, dite de pseudopotentiel [68], a été développée dans le cadre de la dynamique moléculaire quantique. Celle-ci est

basée sur les principes suivants :

- les propriétés des matériaux sont essentiellement déterminées par les électrons dits de valence [58], délocalisés sur tout ou partie de la structure, alors que les électrons dits de cœur, localisés autour du noyau, ne participent pas aux liaisons chimiques ;
- dès lors, il est possible de considérer l'ensemble noyau & électrons de cœur comme une seule entité, les électrons étant « gelés » avec le noyau ;
- du fait de l'orthogonalisation des états électroniques, ceux-ci présentent d'importantes variations près des noyaux (compte tenu de la présence d'électrons de cœur), et, par conséquent, leur série de FOURIER incluent de nombreux modes difficiles à traiter numériquement ;
- comme les propriétés du système sont déterminées par les parties « loin du cœur » des états de valence, en dessous d'un certain rayon de coupure r_c , ils sont remplacés par des fonctions possédant de « bonnes propriétés » mathématiques (variations douces). Les calculs des états monoélectroniques sont menés sur l'atome isolé avec l'ensemble des électrons ;
- le pseudopotentiel V_{ps} est ensuite construit pour retrouver les états « pseudisés », c.-à-d. les états solutions de l'hamiltonien KOHN - SHAM (37) dans lequel le potentiel coulombien nucléaire est remplacé par V_{ps} .

La forme d'un état « pseudisé » est illustrée sur la figure 9.

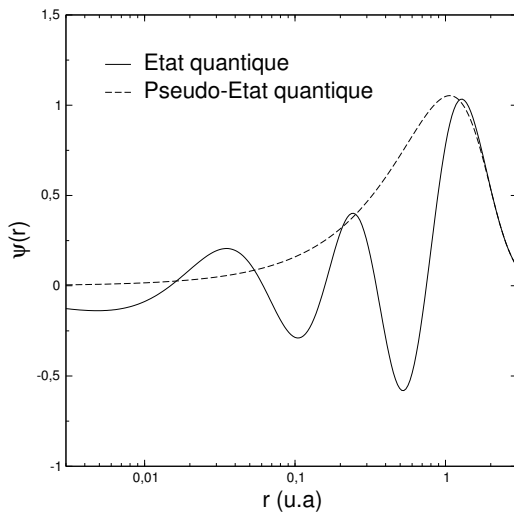


Figure 9 - État quantique monoélectronique et son pendant « pseudisé ». Les deux états coïncident au delà du rayon de coupure. En deçà, les oscillations de l'état atomique sont remplacées par une variation douce de l'état pseudisé.

Le nombre d'électrons de valence et le rayon de coupure r_c sont deux paramètres qu'il est nécessaire d'étudier pour certains systèmes de référence (calcul des paramètres de maille, etc). La possibilité d'utiliser le pseudopotentiel dans un environnement (thermodynamique ou chimique) dans lequel il ne peut être vérifié s'appelle la transférabilité. Cette dernière augmente avec le nombre d'électrons de valence et la réduction du rayon

de coupure, au prix de difficultés numériques supplémentaires.

L'un des points fondamentaux pour la notion de pseudopotentiel est la *distinction claire entre les électrons de valence et de cœur*. Cette séparation pose problème lorsque la densité du matériau augmente puisque les électrons de cœur ont alors une propension à la délocalisation non négligeable¹⁵. Dès lors, l'approximation de cœur gelé s'effondre et il devient nécessaire de prendre en compte de plus en plus d'électrons dans le domaine de valence. Cette dernière requête limite de manière drastique le domaine de densité accessible aux codes QMD. Notons que le phénomène de délocalisation du cœur survient également avec l'augmentation de la température.

3.4.2 Régularisation dans l'approche sans orbitale

Il est possible de s'inspirer des méthodes de pseudopotentiels quantiques pour générer une régularisation dans l'approche sans orbitale. En effet, l'introduction d'un « régularisation simplifiée », en terme numérique, a des conséquences catastrophiques sur les grandeurs calculées, notamment celles thermodynamiques. Par exemple, une régularisation de type parabolique, avec continuité du potentiel en r_c ,

$$(134) \quad V_P(r) = \begin{cases} -\frac{Z_\ell}{2r_c} \left[3 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right] & \text{si } r \leq r_c \\ -\frac{Z_\ell}{r} & \text{si } r > r_c \end{cases}$$

induit un déplacement de la charge électronique vers les grandes distances et, par conséquent, modifie fortement la pression¹⁶. L'effet de la régularisation est illustrée sur la figure 10.

Ce déplacement de charge va également avoir un impact sur la dynamique des noyaux. En effet, la force agissant sur un noyau possède une composante électronique à travers le champ électrique généré par la densité électronique. Or, celui-ci ne dépend, d'après le théorème de GAUSS, que de la charge incluse dans un volume donné. Toute modification de cette charge va induire une modification des interactions par rapport au potentiel coulombien, comportement qui doit être évité.

Par conséquent, il devient évident qu'une régularisation correcte doit impérativement conserver la charge à l'intérieur du volume de coupure. Il est possible de s'inspirer de techniques de génération de pseudopotentiel, particulièrement de celle dite à « norme conservée » [69]. Partant du modèle AAM et de la densité électronique solution de l'équation (68), une densité électronique régularisée, \tilde{n} , analytique en dessous du rayon de coupure r_c , et donnée par

$$(135) \quad \tilde{n}(r) = \begin{cases} \exp(a + br^2 + cr^4) & \text{si } r < r_c \\ n(r) & \text{si } r \geq r_c \end{cases}$$

15. On parle d'ionisation par pression.

16. Dans l'implémentation TFAAM, la pression ne dépend que de la densité électronique en bord de cellule, équation (74).

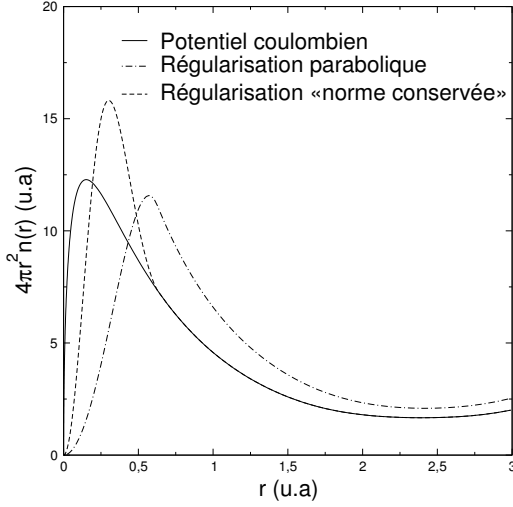


Figure 10 - Densités électroniques radiales pour les différentes formes de potentiels : coulombienne, parabolique et « norme conservée ». Contrairement à la régularisation parabolique, la régularisation « norme conservée » ne rejette pas arbitrairement la charge électronique loin du noyau.

est obtenue par continuité et conservation de la charge,

$$\begin{aligned}
 \lim_{r \rightarrow r_c} \tilde{n}(r) &= n(r_c), \\
 (136) \quad \lim_{r \rightarrow r_c} \left. \frac{\partial \tilde{n}}{\partial r} \right|_{r_c} &= \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r_c}, \\
 \int_0^a dr \, 4\pi r^2 \tilde{n}(r) &= \int_0^a dr \, 4\pi r^2 n(r).
 \end{aligned}$$

Cette dernière est représentée sur la figure 10. En inversant l'équation (68), le potentiel écranté régularisé peut être déterminé par

$$(137) \quad \tilde{V}_s(r) = \mu - \frac{1}{\beta} I_{\frac{1}{2}}^{-1} \left[\frac{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}} \tilde{n}(r) \right].$$

Il suffit alors de retirer les potentiels de HARTREE et d'échange & corrélation pour obtenir le potentiel nucléaire régularisé

$$\begin{aligned}
 (138) \quad \tilde{V}(r) &= \mu - \frac{1}{\beta} I_{\frac{1}{2}}^{-1} \left[\frac{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}} \tilde{n}(r) \right] \\
 &\quad - \frac{1}{r} \int_0^r ds \, 4\pi s^2 \tilde{n}(s) - \int_r^a ds \, 4\pi s \tilde{n}(s) - \tilde{V}_{xc}(r).
 \end{aligned}$$

Le potentiel chimique intervenant dans l'équation (138) est identique à celui provenant du calcul avec le potentiel coulombien. En effet, dans le modèle AAM, il est entièrement déterminé par la densité en bord de cellule, équation (68). Un exemple de potentiel est donné sur la figure 11.

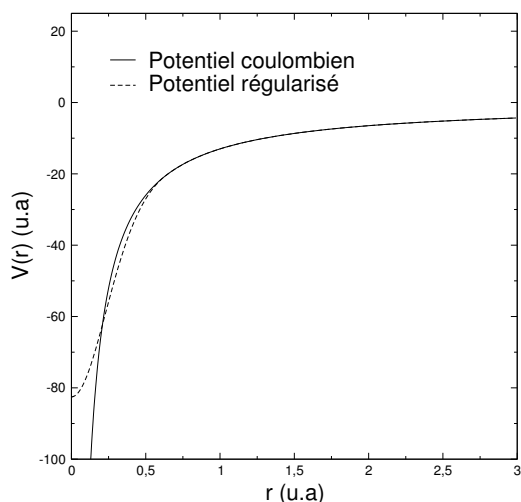


Figure 11 - Potentiels nucléaires coulombien et régularisé. Par construction, les deux potentiels sont identiques au-delà du rayon de coupure.

3.4.3 Qu'en est-il pour la version tridimensionnelle ?

Nous nous proposons de vérifier que l'introduction du potentiel régularisé permet de retrouver les propriétés du potentiel coulombien.

Forme de la densité électronique tridimensionnelle

Une des premières vérifications possibles quant à la production du potentiel régularisé est l'adéquation entre ce potentiel et la densité électronique qui résulte du calcul tridimensionnel. Pour ce faire, nous avons calculé la densité électronique pour un seul atome dans une boîte cubique et trois rayons de coupure différents. Une coupe de la densité est représentée sur la figure 12.

Les densités sont identiques au-delà de leur rayon de coupure respectif, résultat en accord avec l'égalité des potentiels régularisés pour ces mêmes valeurs.

Convergence de la pression

Comme cela a déjà été indiqué, le point clef de la régularisation « norme conservée » est de ne pas déplacer arbitrairement la charge loin des noyaux. Cette propriété permet de déterminer correctement la pression du système dans le modèle tridimensionnel, ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation d'une régularisation parabolique [70]. À titre d'illustration, les pressions provenant des modèles uni- et tridimensionnel sont comparées pour de l'aluminium à 5 eV et 2,7 g cm⁻³. Dans le modèle OFMD, quatre atomes sont placés sur un réseau cfc. La pression fournie par le modèle AAM s'élève à 175,5 GPa.

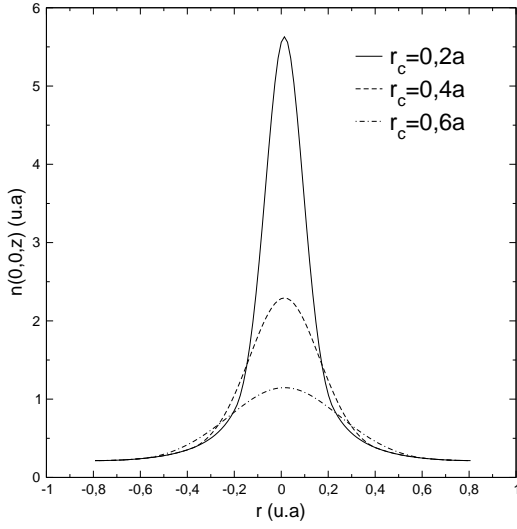


Figure 12 - Coupe de la densité électronique pour trois rayons de coupure différents. Les densités sont identiques au delà de leur rayon de coupure respectif.

Les résultats du modèle OFMD¹⁷ sont représentés dans le tableau 3 en fonction de la taille de la grille électronique. Le rayon de coupure a été choisi à $r_c = 0,2a$.

N	$P(\text{GPa})$
20^3	-717,4
30^3	-34,2
40^3	177,8
50^3	177,2
60^3	177,6
70^3	177,5
80^3	177,5

Tableau 3 - Évolution de la pression de l'aluminium à 5 eV et $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ en fonction de la taille de la grille électronique.

La pression converge pratiquement vers la pression AAM avec l'augmentation de la taille de la grille¹⁸. La technique de régularisation permet ainsi de calculer correctement la pression, en préservant la charge à l'intérieur du volume de régularisation et en limitant la taille de la grille électronique nécessaire.

La convergence de la pression « dynamique » avec le rayon de coupure de la régularisation doit également être vérifiée dans la mesure où le potentiel régularisé peut modifier la dynamique des noyaux si les forces sont mal évaluées. Nous avons vérifié cette conver-

17. Nous reviendrons sur la méthode du calcul de la pression dans un des paragraphes suivants.

18. La petite différence de 1% vient du fait que le système n'est pas à symétrie sphérique.

gence par simulation d'un plasma d'hydrogène à 2,721 eV et 2,675 g cm⁻³. Les résultats sont présentés sur la figure 13.

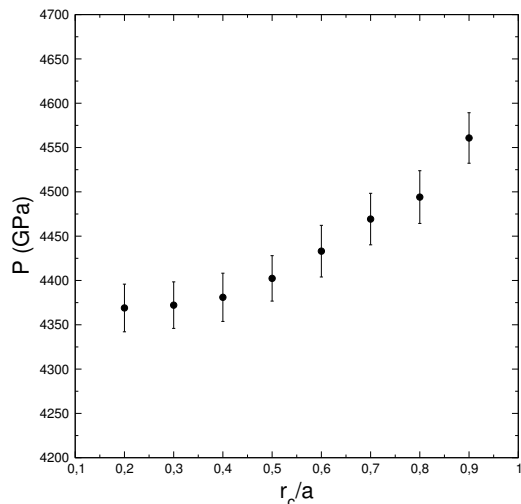


Figure 13 - Convergence de la pression avec le rayon de coupure de la régularisation d'un plasma d'hydrogène à 2,721 eV et 2,675 g cm⁻³.

La pression devient constante au delà d'un rayon de coupure de $0,4a$, compte tenu des fluctuations statistiques. Par extrapolation jusqu'à $r_c = 0$, celle-ci correspond à la pression qui serait obtenue à partir d'un potentiel d'interaction coulombien entre électrons et noyaux. L'erreur au delà de $0,4a$ est liée au fait que le paramètre d'impact moyen est inférieur au rayon de coupure si bien que le champ électrique ressenti par un noyau à cette distance n'est pas celui provenant d'un potentiel coulombien écranté.

Du calcul de l'énergie...

Cependant, l'un des problèmes majeurs de cette procédure vient du fait que le potentiel régularisé dépend des conditions thermodynamiques de calcul et, par conséquent, doit être évalué pour chaque couple (ρ, kT) . Cette technique est différente de l'approche par pseudopotentiel puisque celui-ci est généré pour l'atome isolé et sa transférabilité, c'est-à-dire son aptitude à reproduire des résultats pertinents dans d'autres environnements, est étudiée sur certains cas déterminés. Dans les simulations sans orbitale, le problème se pose en des termes différents puisque l'on souhaite avoir une modélisation unique pour des taux de compression variant de 1 à 10 et des températures atteignant le keV. Une transférabilité sur cette gamme thermodynamique est absolument impossible à atteindre¹⁹.

19. Un pseudopotentiel ne devrait avoir pratiquement aucun électron dans le cœur gelé pour espérer décrire la délocalisation avec la température ou la pression... C'est ce qui a été effectivement produit pour le cas du bore [71].

Dès lors, sans correction, les calculs de pression et d'énergie ne sont plus cohérents thermodynamiquement. En effet, puisque la pression est donnée par $P = -\partial_V F$, le calcul devrait inclure la dépendance du potentiel régularisé, $\tilde{V}(r)$, en le volume. Il est important de noter que, par construction, la pression est dérivée correctement et que l'énergie est en réalité mal évaluée. Malheureusement, cette correction à l'énergie est difficile à déterminer car il n'existe pas de dépendance explicite du potentiel en le volume. Néanmoins, il peut être intéressant de jauger la possibilité d'effectuer des calculs consistants au moins localement, c'est-à-dire en conservant un seul potentiel régularisé pour une plage restreinte de couples (ρ, kT) . Pour étudier cette option, nous avons calculé, à partir du modèle TFAAM, les énergies et pressions du fer dans plusieurs conditions thermodynamiques reportées dans le tableau 4.

kT (eV)	ρ (g cm ⁻³)	E (u.a)	E_{nc}	P (GPa)	P_{nc}
10	22,5	-1571,06	-777,72	3978	3978
100	34,5	-1510,71	-714,35	57682	57794
1000	39,65	-62,54	822,62	1408470	1477440
5000	34,37	6340,31	6775,35	7466260	7512490

Tableau 4 - Énergies et pressions du fer à partir du modèle TFAAM pour les potentiels coulombiens et « norme conservée ».

L'indice *nc* indique que les quantités ont été évaluées avec le potentiel « norme conservée ». Celui-ci a été généré pour le cas à 10 eV et 22,5 g cm⁻³, ce qui est cohérent avec l'égalité des pressions P et P_{nc} . On remarque une différence d'énergie dès le premier cas, ainsi qu'une différence de pression pour les trois derniers couples thermodynamiques. Cependant, il est plus intéressant, pour les applications, de comparer les différences d'énergie et de pression par rapport au cas de référence. Celles-ci sont données dans le tableau 5.

kT (eV)	ρ (g cm ⁻³)	ΔE	ΔE_{nc}	ΔP (GPa)	ΔP_{nc}
10	22,5	0	0	0	0
100	34,5	60,35	63,38	50704	50816
1000	39,65	1508,52	1600,34	1404492	1473462
5000	34,37	7911,37	7553,07	7462282	7508512

Tableau 5 - Différences d'énergie et de pression par rapport à l'état de référence 10 eV et 22,5 g cm⁻³.

Malgré les variations importantes de température et de densité, l'erreur est inférieure à 6% sur ΔE et à 5% sur ΔP . Il est donc envisageable d'utiliser un seul potentiel loca-

lement afin de déterminer de manière consistante thermodynamiquement les différences d'énergie et de pression.

La seconde possibilité pour déterminer correctement l'énergie du système est d'utiliser le modèle AAM pour corriger l'énergie de la dynamique moléculaire sans orbitale [49]. Soit $E^{nc,cf}$ l'énergie par atome du système calculée sur une structure cfc par l'approche à N_i-centres avec le potentiel régularisé (sans l'énergie cinétique des noyaux), $E^{nc,AAM}$ l'énergie par atome du système calculée par le modèle AAM avec le potentiel régularisé et E^{AAM} l'énergie par atome du système calculée par le modèle AAM avec le potentiel coulombien.

On peut vérifier par simulation que

$$(139) \quad \lim_{r_c \rightarrow 0} E^{nc,cf}(r_c) = E^{nc,AAM}.$$

Dès lors, si E est l'énergie par atome du système dans le calcul à N_i-centres avec le potentiel coulombien, on conjecture que

$$(140) \quad \lim_{r_c \rightarrow 0} E^{ps}(r_c) - (E^{nc,cf}(r_c) - E^{AAM}) = E.$$

La convergence de l'énergie avec le rayon de coupure de la régularisation a été vérifiée sur un plasma d'hydrogène précédemment cité. La convergence de l'énergie avec le rayon de coupure de la régularisation est indiquée sur la figure 14.

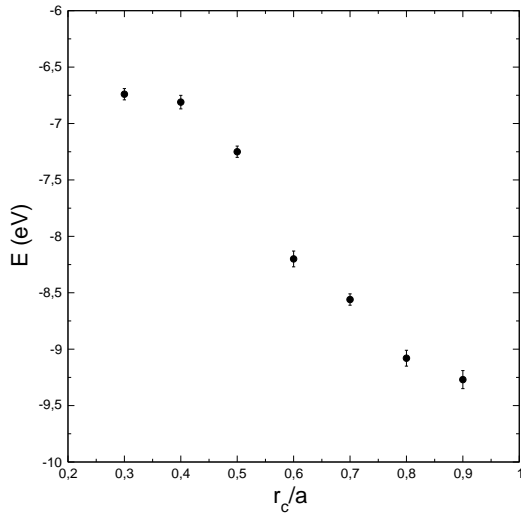


Figure 14 - Convergence de l'énergie avec le rayon de coupure de la régularisation.

3.5 Conclusion

Comme l'ont montré les développements précédents, nous avons à notre disposition deux implémentations du modèle sans orbitale : l'une dans l'approximation AAM et

l'autre couplée à la dynamique moléculaire. La première permet de régulariser le potentiel coulombien nucléaire limitant ainsi la taille de la grille électronique nécessaire à l'approche OFMD. Au sein de la seconde, la convergence des calculs avec le rayon de coupure et la parallélisation efficace offrent la possibilité d'aborder les plasmas denses sans approximation telle que l'ionisation.

Du microscopique au macroscopique. . .

Ce paragraphe a pour objectif de mettre en lumière les paramètres qui gouvernent la modélisation hydrodynamique de la matière. Ceux-ci doivent être déterminés par une approche microscopique, comme la dynamique moléculaire quantique ou sans orbitale selon les conditions thermodynamiques d'étude.

Il est important de noter que nous nous sommes restreints, dans ce travail de thèse, aux propriétés des systèmes à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, l'utilisation, dans des simulations hydrodynamiques, des paramètres calculés est effectuée à l'Équilibre Thermodynamique Local. Cependant, des situations hors d'équilibre thermodynamique peuvent être abordées²⁰ comme cela a pu être fait en QMD pour l'irradiation de feuilles d'or par interaction avec un LASER intense [73]. Dans ces modèles, les ions et les électrons ont des températures différentes.

La description hydrodynamique de la matière se base sur trois équations de conservation [74] :

- la conservation la masse :

$$(141) \quad \partial_t \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = 0,$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité volumique locale et $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ l'impulsion locale ;

- la conservation de l'impulsion :

$$(142) \quad \partial_t \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) = 0,$$

où $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ est le tenseur des contraintes ;

- la conservation de l'énergie :

$$(143) \quad \partial_t e(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t) = 0,$$

où $e(\mathbf{r}, t)$ est la densité d'énergie locale et $\mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t)$ le flux d'énergie local.

Ces équations peuvent être linéarisées en fonction des fluctuations des grandeurs intensives par rapport à leur valeur moyenne,

$$(144) \quad \begin{aligned} \delta \rho(\mathbf{r}, t) &= \rho(\mathbf{r}, t) - \rho, \\ \delta T(\mathbf{r}, t) &= T(\mathbf{r}, t) - T, \\ \delta P(\mathbf{r}, t) &= P(\mathbf{r}, t) - P. \end{aligned}$$

20. Nous nous sommes, par exemple, intéressés à l'excitation par LASER d'un gaz de néon contenu dans un capillaire. Des simulations classiques, OCP, ont été menées pour évaluer la température du plasma ainsi formé après relaxation de la structure ionique [72].

En se plaçant dans un référentiel au sein duquel la vitesse moyenne du fluide est nulle, les équations de conservation (141), (142) et (143) linéarisées aboutissent à

$$(145) \quad \left[\partial_t^2 - \left(b(\rho, T) \partial_t + \frac{1}{m} \frac{\partial P}{\partial \rho} \Big|_T \right) \nabla^2 \right] \delta \rho(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{m} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \nabla^2 \delta T(\mathbf{r}, t) = 0,$$

et,

$$(146) \quad T \frac{\partial s}{\partial \rho} \Big|_T \partial_t \delta \rho(\mathbf{r}, t) + \left(T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_V - \lambda(\rho, T) \nabla^2 \right) \delta T(\mathbf{r}, t) = 0.$$

$b(\rho, T)$ est appelé viscosité cinématique longitudinale et est entièrement déterminée par les fluctuations temporelles du tenseur des contraintes²¹. $\lambda(\rho, T)$ est la conductivité thermique²². Enfin, s est l'entropie volumique.

Ces équations indiquent que l'hydrodynamique est soumise à la connaissance d'un certain nombre de paramètres microscopiques reliés à :

- la thermodynamique à travers l'équation d'état : $P(\rho, T)$ et $s(\rho, T)$;
- la dynamique microscopique sous-jacente à la description fluide par les coefficients de transport : viscosité, conductivités thermiques et électriques ou coefficients de diffusion.

21. voir § 5.2.2.

22. Dans ce travail, nous ne nous sommes pas directement intéressés à la conductivité thermique mais à la conductivité électrique. Cependant, le formalisme associé à la détermination des deux quantités est identique [75, 76].

De l'évaluation d'équations d'état

Ce chapitre d'application de la dynamique moléculaire sans orbitale traite du calcul d'équations d'état, plus précisément de la relation entre la pression, la densité et la température. Deux aspects sont ici abordés. Le premier est l'exploration du domaine thermodynamique de validité de l'approche grâce à la dynamique moléculaire quantique. Cette étude, qui nous a obligé à pousser la QMD dans ses derniers retranchements, a été effectuée sur le bore. Le second correspond à l'étude de l'influence des différentes formes de fonctionnelle accessibles dans les modèles sans orbitale. Cette deuxième partie expose l'une des possibilités intéressantes de la dynamique moléculaire sans orbitale, l'opportunité d'aborder le comportement d'éléments de numéro atomique élevé, en l'occurrence le fer, dans un régime inaccessible à la QMD et décrit par des constructions empiriques d'équations d'état.

4.1 Du calcul de la pression. . .

4.1.1 Tenseur des contraintes d'une fonctionnelle locale

Nous revenons sur le calcul du tenseur des contraintes (101), plus particulièrement sur la partie cinétique & entropique. Considérons la fonctionnelle locale, $F[n]$, sous la transformation d'espace $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{r}$. La conservation de la charge impose la transformation sur la densité électronique

$$(147) \quad n(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{1}{\det(\mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon})} n((\mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon})^{-1}\mathbf{r}).$$

Avec la notation $d_{\boldsymbol{\varepsilon}} = \det(\mathbf{1} + \boldsymbol{\varepsilon})$, la transformation d'espace appliquée à la fonction-

nelle s'écrit

$$(148) \quad \begin{aligned} F_\epsilon[n] &= \int d\mathbf{r} \mathcal{F} \left[\frac{1}{d_\epsilon} n((1 + \epsilon)^{-1} \mathbf{r}) \right] \\ &= \int d\mathbf{r} d_\epsilon \mathcal{F} \left[\frac{1}{d_\epsilon} n(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned}$$

La dérivée de cette fonctionnelle par rapport au champ de déformation donne

$$(149) \quad \begin{aligned} \frac{\partial F_\epsilon[n]}{\partial \epsilon_{\mu\nu}} &= \int d\mathbf{r} \frac{\partial d_\epsilon}{\partial \epsilon_{\mu\nu}} \mathcal{F} \left[\frac{1}{d_\epsilon} n(\mathbf{r}) \right] \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \frac{\partial d_\epsilon}{\partial \epsilon_{\mu\nu}} \frac{1}{d_\epsilon} n(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{d_\epsilon} n(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned}$$

Sachant que $\left. \frac{\partial d_\epsilon}{\partial \epsilon_{\mu\nu}} \right|_{\epsilon_{\mu\nu}=0} = \delta^{\mu\nu}$, il vient

$$(150) \quad \sigma^{\mu\nu} = \left[\int d\mathbf{r} \left(\mathcal{F}[n] - n(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \right] \delta^{\mu\nu}.$$

Le tenseur des contraintes associé à une fonctionnelle purement locale est ainsi diagonal et ne contribue qu'à la pression.

Par exemple, étant donné que la fonctionnelle cinétique & entropique THOMAS-FERMI, $F_0[n]$, peut s'écrire sous la forme

$$(151) \quad F_0[n] = \int d\mathbf{r} \frac{1}{\beta} n(\mathbf{r}) f \left(\frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \beta^{\frac{3}{2}} n(\mathbf{r}) \right),$$

le tenseur des contraintes prend la forme

$$(152) \quad \begin{aligned} \sigma_0^{\mu\nu} &= - \left[\int d\mathbf{r} \sqrt{\beta} n(\mathbf{r})^2 \frac{\delta f}{\delta y(\mathbf{r})} \right] \delta^{\mu\nu} \\ &= - \frac{2}{3} \left[\int d\mathbf{r} \frac{\partial(\beta \mathcal{F}_0)}{\partial \beta} \right] \delta^{\mu\nu} \\ &= - \frac{2}{3} K_0 \delta^{\mu\nu}, \end{aligned}$$

avec $y(\mathbf{r}) = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \beta^{\frac{3}{2}} n(\mathbf{r})$ et K_0 est l'énergie cinétique du système. La dérivation précédente retrouve ainsi que la contribution cinétique à la pression P_0 est donnée par

$$(153) \quad 3P_0 V = 2K_0.$$

4.1.2 Évaluation de la pression dans le code OFMD

D'après la dérivation précédente et la forme du tenseur des contraintes (101), la pression est calculée dans le code OFMD par l'équation

$$\begin{aligned}
 (154) \quad 3PV = & 2(K_0 + K_2) \\
 & + \int d\mathbf{r} \left(\mathcal{F}_{xc}[n] - n(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{F}_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \\
 & + U_{ee} + U_{ne} \\
 & + \frac{2}{3} \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \mathbf{g}^2 \mathcal{F}_n(\mathbf{g}) \left[\sum_{\ell=1}^{N_i} \frac{\partial \mathcal{F}V_\ell(\mathbf{g})}{\partial \mathbf{g}^2} e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell} \right] \\
 & + 3 \left[n_e \sum_{\ell=1}^{N_i} \int d\mathbf{r} \left(V_\ell(\mathbf{r}) - \frac{Z_\ell}{|\mathbf{r}|} \right) \right] \\
 & + \frac{N_i}{\beta} + U_{nn}.
 \end{aligned}$$

où K_0 et K_2 sont les énergies cinétiques dérivant des énergies libres F_0 et F_2 .

4.2 De la validité de l'approche sans orbitale : le cas du bore

La dynamique moléculaire sans orbitale, comme tout modèle basé sur un certain nombre d'approximations, possède un domaine thermodynamique de validité. Il est admis que celle-ci est la limite des théories quantiques lorsque la densité ou la température deviennent élevées. Cependant, aucune quantification du terme « élevées » n'avait pu être mise en place dans la mesure où le domaine thermodynamique accessible par des théories microscopiques plus détaillées, telles que la dynamique moléculaire quantique, restait trop limité pour recouvrir le domaine semi-classique.

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3.4.1, l'une des limitations intrinsèques de la QMD vient de la séparation entre électrons de « cœur » et de « valence ». Cette restriction peut être levée en excluant tous les électrons du pseudo-potentiel et en effectuant un calcul « tous électrons ». Afin que le calcul soit envisageable du point de vue numérique, il est nécessaire de restreindre le nombre d'électrons mis en jeu et donc se limiter aux éléments légers.

Une première étude du domaine semi-classique du bore a pu être menée grâce à un tel calcul « tous électrons ». Pour ce faire, un pseudo-potentiel sans électron de cœur et avec un faible rayon de coupure, $0,5a_0^1$, a été généré [71].

1. Cette condition est nécessaire pour éviter l'interaction des sphères de coupure lors de la dynamique.

Celui-ci a été utilisé, au sein du code de structure électronique ABINIT [77], pour calculer la pression de 54 atomes de bore le long des isothermes à 1 et 4 eV pour des densités variant entre 1 et 100 g cm⁻³. Les différentes simulations de dynamique moléculaire ont été effectuée au point Γ , c'est-à-dire sans prendre en compte de moment cristallin². La pression fut également évaluée en utilisant le pseudo-potentiel « classique » contenant deux électrons de « coeur » et un rayon de coupure de $1,6a_0$. La simulation « tous électrons » est particulièrement gourmande en terme de temps de calcul. À titre de comparaison, le tableau 6 présente les paramètres de convergence des simulations à 1 eV et 20 g cm⁻³. Notons que ces calculs n'auraient pas pu être effectués sans la parallélisation performante du code sur les états et les FFT [78].

	N_e	Nombre d'états	Énergie de coupure (u.a)
Pseudo-potentiel $3e^-$	162	120	50
Pseudo-potentiel $5e^-$	270	200	180

Tableau 6 - Paramètres de convergence des simulations $3e^-$ et $5e^-$ du bore à 1 eV et 20 g cm⁻³.

Les résultats des isothermes à 1 et 4 eV sont présentés sur les figures 15.

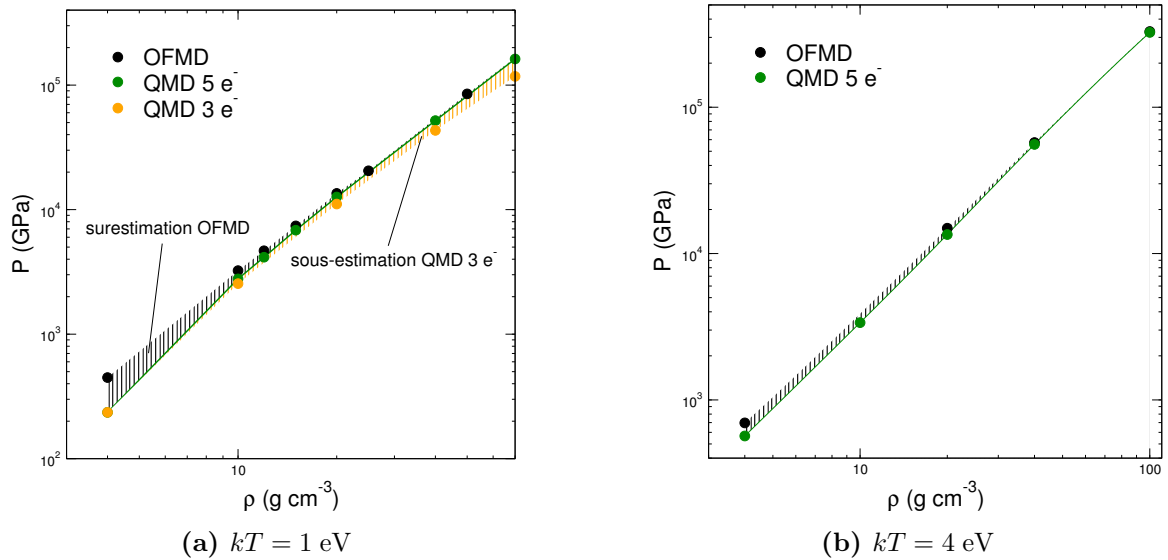


Figure 15 - Pression du bore le long des isothermes à 1 et 4 eV avec les modèles quantiques et sans orbitale. La zone hachurée en jaune met en lumière la divergence des pressions quantiques $5e^-$ et $3e^-$, alors que celle en noir présente la convergence du calcul tous électrons quantique et sans orbitale.

2. voir § 6.1.

Les pressions des deux calculs quantiques sont en accord aux densités les plus basses mais s'écartent l'une de l'autre dès la densité de 10 g cm^{-3} , comme l'indique la surface hachurée en jaune de la figure 15. La pression obtenue avec le pseudo-potentiel $3e^-$ est inférieure de 30% à celle calculée grâce au pseudo-potentiel à $5e^-$ pour une densité de 70 g cm^{-3} .

La pression des deux isothermes a également été évaluée à l'aide du modèle sans orbitale et est représentée sur la figure 15. Les simulations ont été menées avec 128 atomes durant $50T_p^*$ avec une fonctionnelle incluant un terme d'échange & corrélation PZ.

Le modèle sans orbitale surestime la pression à faible densité, zone hachurée en noir sur la figure 15, ce qui était prévisible dans la mesure où les effets quantiques à un corps sont prépondérants. Une description adéquate de la matière dans ce régime nécessite un traitement totalement quantique de la composante électronique. Au fur et à mesure de l'augmentation de la densité, les pressions semi-classique et quantique « tous électrons » convergent vers la même valeur. Ce résultat conduit aux deux conclusions suivantes :

- les résultats semi-classique étant corrects à une densité très élevée, dans notre cas 100 g cm^{-3} , la convergence des deux approches indique que le calcul « tous électrons » est également correct. Par conséquent, l'utilisation du pseudo-potentiel à $3e^-$ conduit à des résultats erronés. La diminution de la pression est interprétée comme l'absence de délocalisation de l'état $|1s\rangle$, celui-ci étant « bloqué » par l'approximation de cœur gelé ;
- le calcul quantique à $5e^-$ permet d'évaluer le domaine thermodynamique dans lequel le calcul sans orbitale est utilisable et qui indique une borne inférieure pour la densité de 20 g cm^{-3} . La justification de l'approche sans orbitale par l'approche quantique est fondamentale dans la mesure où elle ouvre la voie à la détermination d'autres grandeurs par simulation semi-classique, tels que les coefficients de transport, en un temps de calcul bien plus faible.

Il est intéressant de remarquer que l'accord entre les simulations QMD et OFMD à haute densité a été vérifié à la fois sur des phases cristalline et fluide, comme l'indiquent les figures 30 qui représentent les positions réduites des noyaux à 40 g cm^{-3} , et, 1 et 4 eV.

4.3 Application à l'Hugoniot principal du fer : influence de la fonctionnelle

La force de l'approche par dynamique moléculaire sans orbitale réside dans sa capacité à traiter sur le même pied d'égalité des domaines thermodynamiques variés sans avoir recours à une quelconque notion d'état de charge ou d'ionisation ainsi qu'en traitant de manière cohérente les composantes nucléaire et électronique.

Cette méthode est en particulier applicable aux éléments de numéro atomique élevé dans des conditions extrêmes de température et de densité. Afin d'illustrer cette capacité,

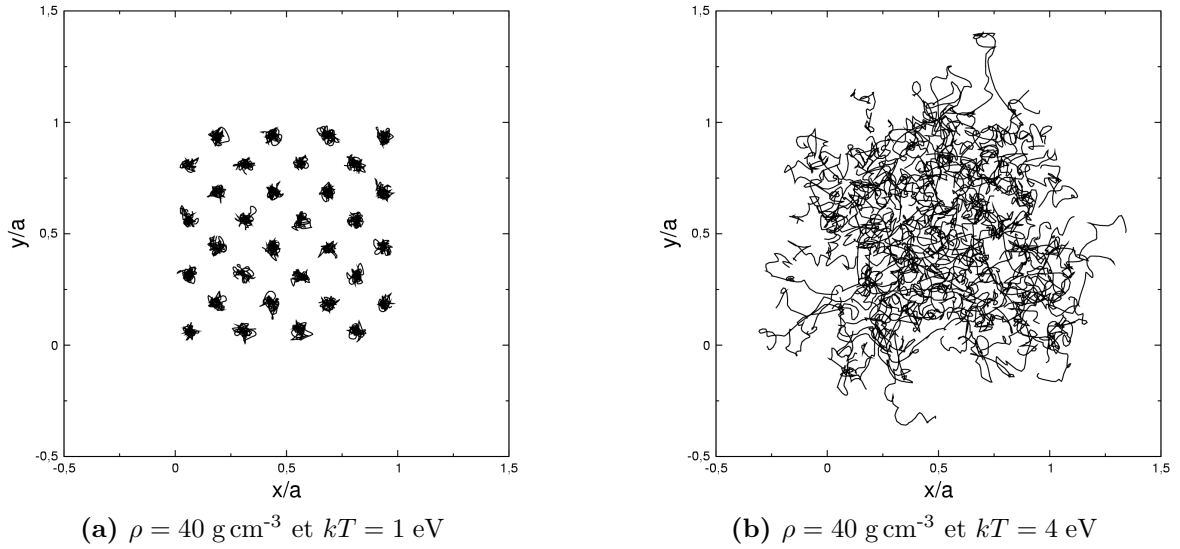


Figure 16 - Extraits des positions atomiques dépliées du bore à 40 g cm^{-3} , et, 1 et 4 eV. Les phases sont respectivement cristalline et fluide.

nous avons simulé divers plasmas de fer le long de l'Hugoniot principal du fer. L'Hugoniot désigne le chemin thermodynamique suivi par un matériau sous choc, chemin déterminé par la conservation de la masse, de l'impulsion et de l'énergie à travers le choc, relations dites de RANKINE-HUGONIOT [79].

L'objectif de ces simulations est multiple :

- comparer les résultats de l'approche sans orbitale avec d'autres modèles d'équation d'état ;
- jauger l'influence des différentes fonctionnelles sur l'évaluation de la pression ;
- justifier l'utilisation de modèles paramétrés, telles que les théories classiques, par une méthode sans paramètre.

Nous n'avons pas explicitement calculé l'Hugoniot principal du fer mais déterminé la pression du système le long du chemin thermodynamique proposé par les tables d'équation d'état SESAME # 2140 [27]. Les différentes conditions thermodynamiques de calcul sont présentées dans le tableau 7. L'ionisation THOMAS - FERMI atome moyen, équation (75), est également indiquée dans le tableau, accompagnée de la constante de couplage associée et du paramètre de dégénérescence $\theta = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m_e} \frac{kT}{n_e^{\frac{2}{3}}}$.

Les simulations OFMD [64, 80] ont été menées avec les trois types de fonctionnelle, c.-à-d. avec un terme d'échange & corrélation et une correction de gradient. Les dynamiques moléculaires, sans et avec correction de gradient, comportaient respectivement 432 et 32 particules, propagées durant $50T_p^*$.

Les températures et densités les plus faibles ont pu être explorées par dynamique moléculaire quantique [64] à partir du code VASP [81] en utilisant le formalisme Projector Augmented Wave [82].

kT (eV)	ρ (g cm ⁻³)	a (u.a)	Z^*	Γ^*	θ
0,1	10	2,46	4,6	800	0,001
1	13,26	2,24	5,3	338	0,01
5	18,71	1,99	6,1	100	0,05
10	22,5	1,88	6,6	62,5	0,08
100	34,5	1,63	10	16,6	0,6
1000	39,65	1,59	20,5	7,4	5,7
5000	34,37	1,63	25,1	2,1	29,9

Tableau 7 - Conditions thermodynamiques de l'Hugoniot principal du fer de la SESAME # 2140

Les deux types de simulations ont été comparés aux résultats de pression fournis par la table SESAME # 2140. Celle-ci repose sur les différentes contributions suivantes :

- thermique électronique déterminée par l'atome moyen THOMAS - FERMI - DIRAC, $P_e(kT) - P_e(0)$;
- thermique *ionique* provenant du modèle DEBYE-HÜCKEL basé sur l'ionisation provenant de l'atome moyen ;
- de « courbe froide » obtenue expérimentalement ou par un modèle quantique.

Il est fondamental de noter que les différentes contributions de la table SESAME ne sont pas obtenues de manière cohérente, les composantes ioniques et électroniques étant déterminées indépendamment. Cette méthode se démarque sur ce point des approches par dynamique moléculaire quantique ou sans orbitale.

Les résultats des différentes approches sont présentés sur la figure 17.

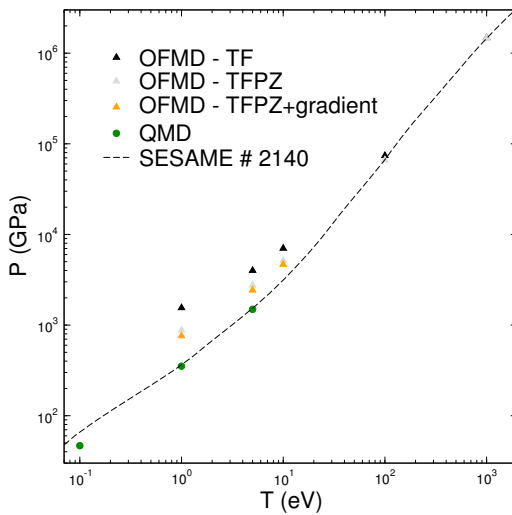


Figure 17 - Pressions le long de l'Hugoniot principal du fer obtenues par simulations de QMD et OFMD, et de la table SESAME # 2140.

La table SESAME est en très bon accord avec la QMD à faible densité et température, la QMD conduisant à une pression plus faible à $0,1 \text{ g cm}^{-3}$. Dans cette gamme thermodynamique, l'approche sans orbitale surestime de beaucoup la pression. L'inclusion d'un terme d'échange & corrélation joue un rôle primordial dans la réduction de cet excès et diminuant de près de moitié la pression. L'introduction de la correction de gradient améliore les résultats de manière moins prononcée, entraînant une baisse de la pression d'une dizaine de pourcent. Ce domaine thermodynamique met une nouvelle fois en lumière les limites de la fonctionnelle choisie dans la description de systèmes quantiques, où les effets quantiques liés aux états monoélectroniques sont importants. Ce phénomène avait déjà été exposé dans le paragraphe 4.2.

A plus haute température, les ressources numériques nécessaires aux calculs QMD deviennent prohibitives et l'approche sans orbitale prend le relais pour rejoindre la table SESAME.

4.4 Conclusion

Grâce à la parallélisation efficace du code de structure électronique ABINIT [78] et à la production d'un pseudo-potentiel sans électron de valence [71], nous avons pu déterminer *quantitativement* le domaine de validité de l'approche sans orbitale. En terme de temps de calcul, celle-ci est environ cent fois plus rapide que la QMD et ouvre ainsi la voie à la détermination précise d'autres grandeurs que l'équation d'état qui demandent, par exemple, une statistique plus importante.

Vers un modèle classique équivalent : les propriétés structurales et dynamiques

Bien que l'approche sans orbitale permette l'évaluation des propriétés de plasmas denses en un temps de calcul restreint par rapport à une méthode *ab initio*, elle reste encore trop coûteuse pour simuler des systèmes à très grand nombre de particules ou durant un temps très long. Seules les méthodes basées sur des potentiels classiques sont à même d'être utilisées pour effectuer une systématique sur certaines grandeurs. Cependant, les théories classiques sont soumises à un certain nombre de paramètres, principalement la charge effective des particules, qui doivent être déterminés par une approche plus fondamentale.

La justification du choix de l'état de charge est l'objet des paragraphes qui suivent. L'accent est mis sur plusieurs grandeurs structurales et dynamiques.

5.1 Caractérisation d'un système classique

5.1.1 Définitions

La fonction de distribution de paire $g(\mathbf{r})$, qui traduit la probabilité de trouver deux particules à une distance r , est donnée par

$$(155) \quad n_i g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_i} \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}) \rangle,$$

où $\langle \rangle$ représentent la moyenne dans l'ensemble statistique considéré.

Dans le cas d'un système multi-espèces, les fonctions de distribution de paire par-

tielles s'écrivent

$$(156) \quad n_i x_m x_n g_{nm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_i} \sum_{\ell=1}^{N_n} \sum_{\substack{\ell'=1 \\ \ell' \neq \ell}}^{N_m} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}) \rangle$$

avec $x_m = \frac{N_m}{N_i}$ la fraction molaire de l'espèce m .

Les fonctions de distribution de paire sont entièrement déterminées par la nature des interactions, c'est-à-dire qu'elles caractérisent la fonction diélectrique statique [58], l'écrantage électronique statique en utilisant la terminologie du régime linéaire.

L'autocorrélation des vitesses $Z(t)$ constitue également une grandeur fondamentale concernant, elle, les propriétés dynamiques. Son expression en fonction de la vitesse d'une particule est

$$(157) \quad Z(t) = \frac{\langle \dot{\mathbf{R}}_\ell(t) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\ell(0) \rangle}{\langle \dot{\mathbf{R}}_\ell(0) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\ell(0) \rangle}.$$

Par définition, l'autocorrélation des vitesses est une grandeur temporelle, sensible à la réponse dynamique du système. Le coefficient de diffusion pour un système à une seule espèce se déduit de cette quantité selon l'équation (158),

$$(158) \quad \begin{aligned} D &= \frac{kT}{M_\ell} \int_{\mathbb{R}^+} Z(t) dt \\ &= \frac{kT \omega_p a^2}{4\pi n_i Z_\ell^2} \int_{\mathbb{R}^+} Z(t) dt \\ &= \omega_p a^2 \frac{1}{3\Gamma} \int_{\mathbb{R}^+} Z(t) \omega_p dt. \end{aligned}$$

Dans le cas d'un système multi-espèces, outre les coefficients d'auto-diffusion précédemment définis, le coefficient d'interdiffusion joue un rôle important. Si l'on désigne $\mathbf{j}(t)$, le courant de concentration,

$$(159) \quad \mathbf{j}(t) = x_m \sum_{\ell=1}^{N_n} \dot{\mathbf{R}}_\ell(t) - x_n \sum_{\ell'=1}^{N_m} \dot{\mathbf{R}}_{\ell'}(t),$$

le coefficient d'interdiffusion s'écrit

$$(160) \quad D_{mn} = \frac{x_m}{\beta} \frac{\partial \beta \mu_n}{\partial x_n} \bigg|_{P,T} \frac{x_m M_m + x_n M_n}{M_n M_m} \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle}{\langle \mathbf{j}(0) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle} dt$$

avec M_m la masse d'un ion de l'espèce m et μ_n le potentiel chimique de l'espèce n .

5.1.2 Validation des diagnostics sur l'OCP

Afin de valider les calculs de $g(r)$ et $Z(t)$, nous avons simulé plusieurs OCP dont les constantes de couplage sont données dans le tableau 8 et extraites de la référence [1]. Les simulations comportaient 686 particules propagées durant 200 périodes plasma. Les fonctions de distribution de paire et d'autocorrélation des vitesses sont représentées sur les figures 18.

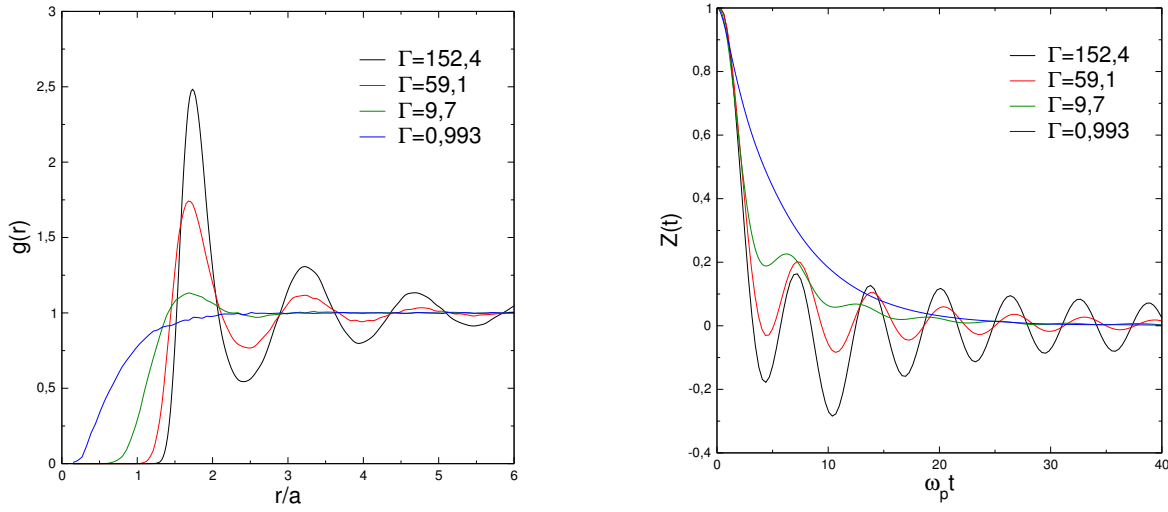


Figure 18 - $g(r)$ et $Z(t)$ de l'OCP pour différentes constantes de couplage. Les résultats de nos simulations sont en excellent accord avec les valeurs fournies dans la littérature [5, 83].

Les coefficients de diffusion réduits, définis par $D^* = \omega_p^{-1} a^{-2} D$, sont comparés aux résultats de HANSEN [1] et à l'ajustement obtenu par dynamique moléculaire par DALIGAULT [2].

Γ	D^*	D_H^*	D_D^*
0,993	2,0	2,01	2,11
9,7	0,132	0,130	0,135
59,1	0,016	0,015	0,016
152,4	0,0027	0,0032	0,0029

Tableau 8 - Coefficients de diffusion réduits de l'OCP de cette étude, de HANSEN [1] et de l'ajustement de DALIGAULT [2].

Les résultats de nos simulations sont en très bon accord avec les études précédentes.

5.2 Système classique équivalent : du choix de l'ionisation

5.2.1 Propriétés structurales et dynamiques du fer

Les simulations menées sur l'Hugoniot du fer, résumées au §4.3, ont permis d'évaluer la fonction de distribution de paire et l'autocorrélation des vitesses dans une large gamme thermodynamique.

Fonction de distribution de paire

Les fonctions de distribution de paire ont été comparées à deux modèles classiques fréquemment mis en oeuvre pour les systèmes coulombiens, l'OCP et le YUKAWA-OCP [84, 10, 85]. Ces deux modèles diffèrent par la prise en compte dans le second de l'écran électronique en régime linéaire, la forme du potentiel YUKAWA provenant directement de la linéarisation de la théorie THOMAS - FERMI¹. Cependant, ils sont similaires dans le sens où ils dépendent de la charge des particules, charge effective dans la mesure où, malgré les températures et densités extrêmes rencontrées, un certain nombre d'électrons restent localisés autour du noyau atomique.

Deux types de charge ou d'ionisation peuvent être choisies, équations (75) et (76), différenciant elles aussi par la prise en compte de la polarisation du bain électronique. Celles-ci font donc écho aux deux modèles précédents à travers la présence ou non de polarisation.

Les résultats des comparaisons sont présentés sur les figures 19.

Nous rappelons que les simulations OFMD ont été menées avec un terme d'échange & corrélation. Son influence est négligeable dans le cas 1000 eV et 34,5 g cm⁻³.

Dans les modèles classiques, les états de charge sont déterminés par l'atome moyen, §3.1.1, pour chaque condition thermodynamique. La charge effective choisie dans le cas de l'OCP correspond à la définition (75), c'est-à-dire que le modèle et l'ionisation sont cohérents, excluant toute forme de polarisation du bain électronique. Le modèle d'atome moyen fait intervenir lui aussi un terme d'échange & corrélation.

En ce qui concerne l'YOCP, les deux types d'ionisation ont été utilisés pour 100 eV et 39,65 g cm⁻³ contre uniquement la définition (76) pour le cas 1000 eV et 34,5 g cm⁻³. Le modèle d'atome moyen ne fait *pas* intervenir de terme d'échange & corrélation.

Notons enfin que les fonctions de distribution de paire OCP et YOCP ont été obtenues par simulation Monte Carlo.

Les valeurs d'ionisation et les paramètres s'y référant sont présentés dans le tableau 9.

1. voir appendice B.

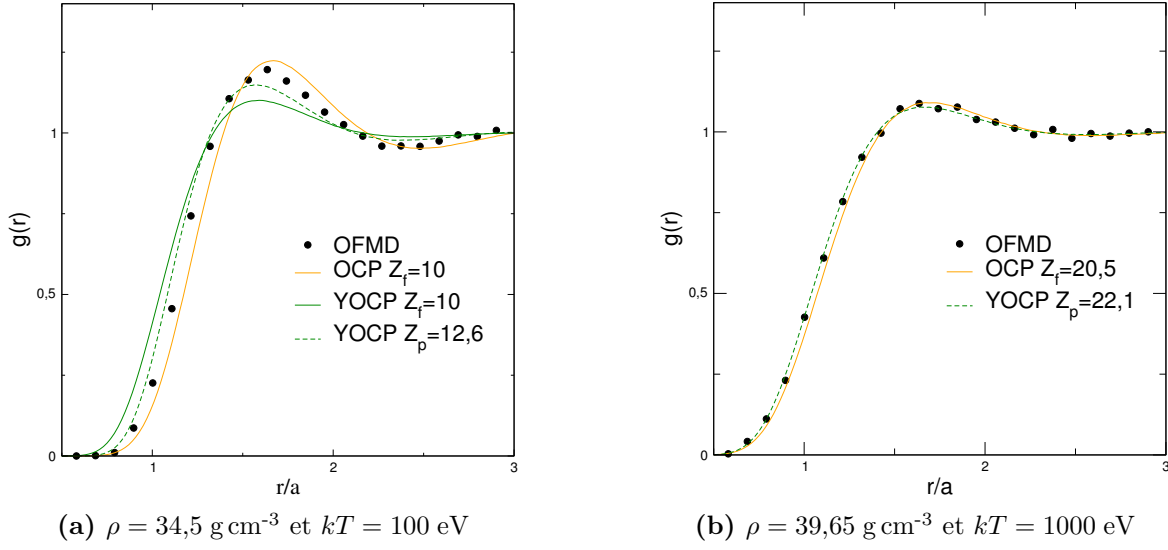


Figure 19 - Comparaison des $g(r)$ OFMD, OCP et YOCP pour deux plasmas de fer. Malgré les domaines thermodynamiques d'étude, les diverses fonction de distribution de paire sont en très bon accord.

kT (eV)	ρ (g cm ⁻³)	Modèle	Z^*	Γ^*	α^*
100	34,5	OCP- $Z_{(75)}^*$	9,3	14,4	—
		YOCP- $Z_{(75)}^*$	10,0	16,7	2,07
		YOCP- $Z_{(76)}^*$	12,6	26,6	2,24
1000	39,65	OCP- $Z_{(75)}^*$	20,5	7,3	—
		YOCP- $Z_{(76)}^*$	22,1	8,6	1,04

Tableau 9 - Paramètres des modèles OCP et YOCP pour le fer.

Le plasma à 1000 eV est un plasma couplé et peu dégénéré comme l'indiquent les grandeurs sans dimension du tableau 7. Ces conditions thermodynamiques sont caractéristiques d'un domaine où l'approximation linéaire, donc l'approximation YUKAWA, est valide. Les résultats OFMD et YOCP sont en excellent accord dans ce régime. De même, l'OCP avec l'ionisation (75) montre une très bonne concordance avec les deux résultats précédents, sans justification théorique a priori dans la mesure où le régime ne correspond pas à la vision classique de l'OCP.

Le cas à 100 eV sort du domaine de validité de l'approche linéaire. Néanmoins, l'YOCP et l'OCP semblent une nouvelle fois en bon accord avec la fonction de distribution de paire de la simulation sans orbitale. Le choix de la forme d'ionisation est ici primordial comme l'indique les deux simulations YOCP. Afin d'obtenir le meilleur accord, il est impératif de choisir une ionisation polarisée avec l'YOCP et non polarisée

avec l'OCP. L'intervertissement des états de charge conduirait à des pics trop soutenus dans le cas de l'OCP et trop atténués dans celui de l'YOCP.

Cette étude met en lumière deux caractéristiques :

- les propriétés statiques dans le domaine dense sont correctement décrites par l'OCP ou l'YOCP à condition de choisir l'état de charge adéquat, en cohérence avec le modèle ;
- il est bien évident que le régime étudié est très loin du régime linéaire ou de l'OCP. Cependant, il faut garder à l'esprit que, dans les approches classiques, ce ne sont pas tous les électrons qui sont traités, comme dans la dynamique sans orbitale, mais uniquement la composante « libre » qui, elle, peut répondre linéairement à l'excitation « noyau & électrons liés ». Le cas de l'OCP donne l'image de noyaux entourés de leur cortège électronique lié formant un ion effectif et évoluant dans le reste du bain électronique non polarisé d'après la définition (75).

Fonction d'autocorrélation des vitesses

De manière similaire à la fonction de distribution de paire, les fonctions d'autocorrélation des vitesses provenant des simulations OFMD sur le fer ont été comparées à celle de l'OCP. Deux conditions thermodynamiques sont ici présentées :

- le cas 10 eV et $22,5 \text{ g cm}^{-3}$ correspondant à une constante de couplage effective de 49,8 en utilisant la définition (75) et une fonctionnelle incluant un terme d'échange & corrélation ;
- le cas 100 eV et $34,5 \text{ g cm}^{-3}$ correspondant à une constante de couplage effective de 14,4 dans les mêmes conditions.

Les résultats sont présentés sur la figure 20.

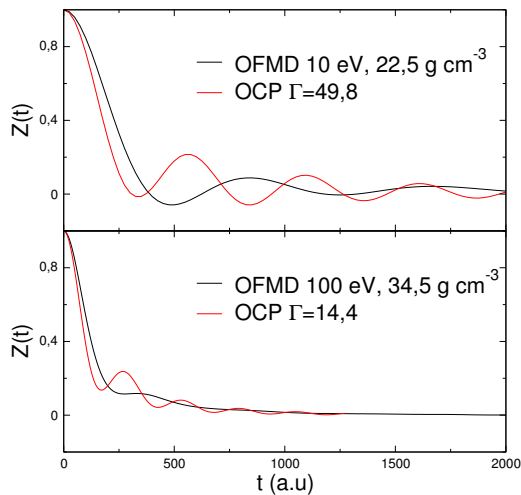


Figure 20 - $Z(t)$ de plasmas de fer par simulation OFMD et OCP. Les intensités et la phase des oscillations ne sont pas en accord malgré plusieurs définitions de l'état de charge.

L'accord obtenu sur les fonctions de distribution de paire ne se prolonge pas aux fonctions d'autocorrélation des vitesses. Dans les deux cas, la période des oscillations des simulations OFMD est plus importante que celle de l'OCP et leur amplitude est plus faible.

Il est possible de faire coïncider les périodes d'oscillations OFMD et OCP en redéfinissant la constante de couplage, c'est-à-dire l'ionisation. En effet, dans les systèmes couplés en approximation OCP, le spectre des oscillations de $Z(t)$ présente un pic à $0,91\omega_p$ [1]. La période d'oscillation OFMD peut être extraite par transformée de FOURIER et utilisée pour redéfinir la constante de couplage par

$$(161) \quad \Gamma^* = \frac{\beta M_\ell \omega^2}{0,91^2 a n_i}$$

avec ω la pulsation extraite des oscillations OFMD. Cette démarche suppose que le plasma puisse être effectivement décrit par un OCP équivalent, dans la mesure où la loi « $0,91\omega_p$ » n'est valable que pour un OCP. L'application de cette méthode est présentée sur la figure 21 à travers les transformées de FOURIER normalisées des $Z(t)$.

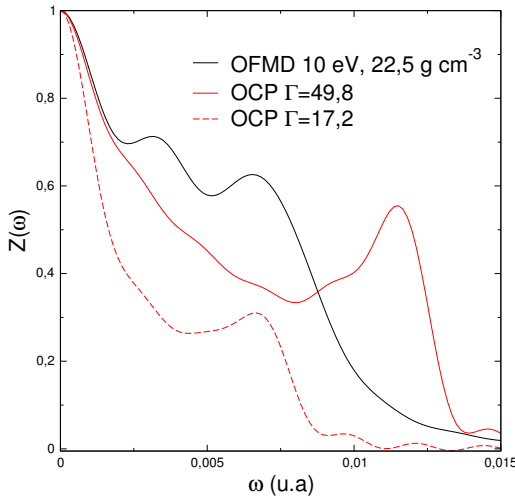


Figure 21 - $Z(\omega)$ des simulations OFMD et OCP avec une constante de couplage adaptée aux oscillations OFMD.

Les spectres OFMD et OCP- $Z_{(75)}^*$ montre clairement deux pics à des pulsations différentes. En renormalisant l'ionisation, les pics coïncident à une pulsation de 0,0066 u.a mais les spectres présentent une forme totalement différente. Cette inadéquation se retrouve sur la fonction d'autocorrélation des vitesses, figure 22.

Par construction, les oscillations des fonctions d'autocorrélation de vitesse OFMD et OCP sont pratiquement en phase avec cette méthode. Cependant, l'amplitude des oscillations reste trop marquée dans le cas de l'OCP par rapport à celui OFMD. Qualitativement, la forme de l'autocorrélation semble plus similaire à celle d'un fluide LENNARD -

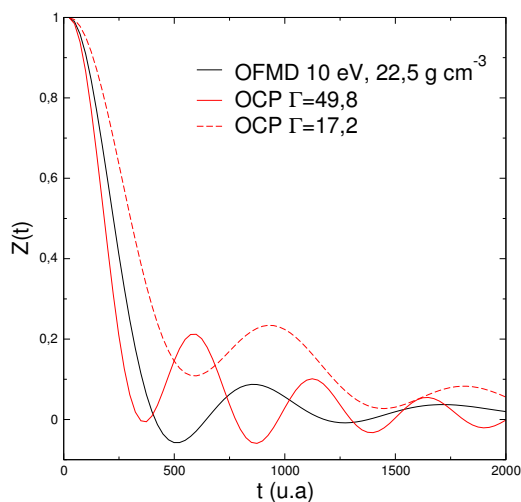


Figure 22 - $Z(t)$ du fer à 10 eV et $22,5 \text{ g cm}^{-3}$ par simulations OFMD et OCP avec deux types de constante de couplage.

JONES [74] : une diminution rapide jusqu'à une valeur négative puis des oscillations très atténuées traduisant la perte de corrélations. En outre, l'utilisation de cette nouvelle constante de couplage pour déterminer la fonction de distribution de paire détériore l'accord sur cette grandeur comme le montre la figure 23.

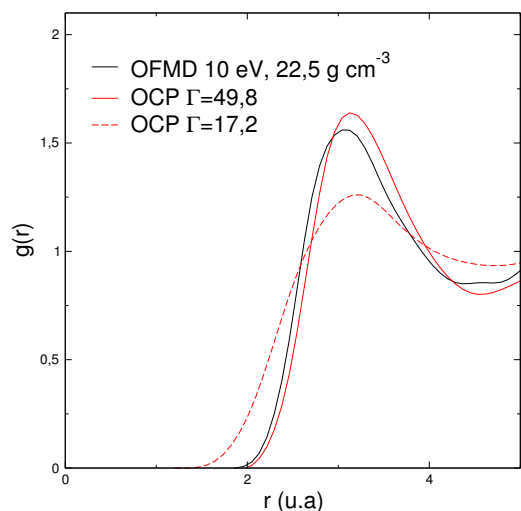


Figure 23 - $g(r)$ du fer à 10 eV et $22,5 \text{ g cm}^{-3}$ par simulation OFMD et OCP avec deux types de constante de couplage. La redéfinition de l'état de charge détruit l'accord entre les deux méthodes.

Malgré le désaccord entre les différentes fonctions d'autocorrélations de vitesse, les coefficients de diffusion obtenus par simulation OCP conduisent à un écart inférieur à 17% comme l'indique la tableau 10. Les différences entre les deux approches sont en

partie gommées par l'intégration temporelle.

kT (eV)	n_i (g cm ⁻³)	D^{OFMD} (cm ² s ⁻¹)	D^{OCP}
5	18,71	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
10	22,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
100	34,5	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$

Tableau 10 - Coefficients de diffusion du fer obtenus par simulations OFMD et OCP.

5.2.2 Propriété collective : la viscosité

A travers la théorie de la réponse linéaire, plusieurs coefficients de transport peuvent être déterminés par des grandeurs à l'équilibre thermodynamique, en particulier par dynamique moléculaire. La viscosité η est ainsi donnée par la valeur moyenne de l'autocorrélation des éléments non diagonaux du tenseur des contraintes microscopique $\zeta^{\mu\nu}$ [74],

$$(162) \quad \eta = \frac{\beta}{V} \int_{\mathbb{R}^+} \eta(t) dt = \frac{\beta}{V} \int_{\mathbb{R}^+} \langle \zeta^{\mu\nu}(t) \zeta^{\mu\nu}(0) \rangle dt,$$

avec V le volume du système et $\langle \rangle$ la moyenne statistique dans l'ensemble considéré.

La viscosité est une grandeur particulièrement difficile à obtenir numériquement. En effet, contrairement à l'autocorrélation des vitesses, dont la moyenne est effectuée sur N_i particules, une seule valeur du tenseur des contraintes microscopique est accessible à chaque pas de temps. La viscosité est une propriété collective du fluide. Par conséquent, les erreurs statistiques sur cette quantité sont importantes [6, 86].

Viscosité de l'OCP

Afin de valider nos calculs de viscosité, nous avons effectué une série de simulations sur l'OCP pour dix constantes de couplage variant de 1 à 100. Toutes les simulations comportaient 256 particules, propagées durant 300 périodes plasma. Une fois le système relaxé, l'autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique était évaluée sur des blocs de vingt périodes plasma. Les résultats, exprimés en unité réduite de viscosité $\eta_0 = \rho M_\ell a^2 \omega_p$, sont représentés sur la figure 24 et comparés à l'ajustement de BASTEA [6] basé sur des simulations de dynamique moléculaire similaires aux nôtres ainsi qu'à l'ajustement de WALLENBORN & BAUS [87] obtenu par la théorie cinétique.

Nos simulations conduisent à des viscosités réduites en bon accord avec l'ajustement de BASTEA [6] et qui infirme la théorie cinétique.

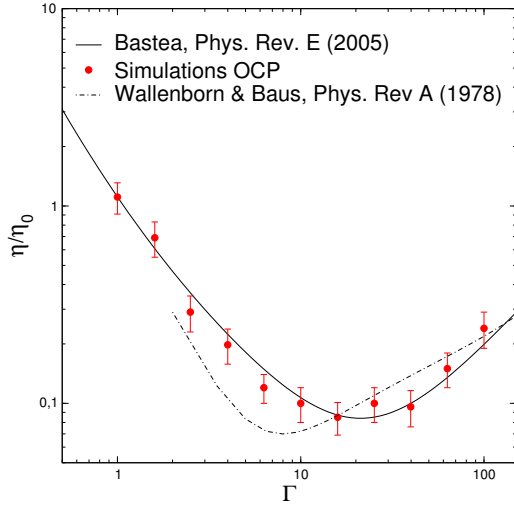


Figure 24 - Viscosité réduite de l'OCP pour différentes constantes de couplage. Nos résultats sont en accord avec les simulations de dynamique moléculaire OCP de BASTEIA [6].

Comparaison des simulations OFMD et OCP

Comme cela a été montré §4.1.1, toute fonctionnelle locale ne participe pas aux éléments non diagonaux du tenseur des contraintes microscopique. Seuls les termes nucléaires et d'écran électronique, c'est-à-dire les interactions coulombiennes entre électrons, et, entre électrons et noyaux, interviennent dans l'évaluation de la viscosité. En d'autres termes, les éléments non diagonaux du tenseur des contraintes microscopique peuvent se mettre sous la forme

$$(163) \quad \zeta^{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \bigg|_{\varepsilon_{\mu\nu}=0} \left(\frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{N_i} M_\ell \dot{\mathbf{R}}_\ell^2 \right) + \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \bigg|_{\varepsilon_{\mu\nu}=0} \left(\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\rho(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right).$$

Ainsi, ces éléments se comportent formellement comme ceux d'un système classique de densité totale $\rho(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r})$. La possibilité d'un système classique équivalent prend donc ici tout son sens. Les figures 25 présentent l'autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique obtenue par simulations OFMD et OCP pour deux conditions thermodynamiques. L'ionisation choisie dans le cas de l'OCP est celle de la définition (75). Afin de comparer les modèles sur un même pied d'égalité, les simulations OCP sont menées avec le même nombre de particules et de pas de temps que celles OFMD.

Nous rappelons une nouvelle fois que, contrairement au coefficient de diffusion qui est une moyenne sur les particules, la viscosité est une grandeur difficile à évaluer dans la mesure où seules cinq combinaisons d'éléments du tenseur des contraintes microscopique

sont calculées à chaque pas de dynamique. Dès lors, nous ne pouvons être confiants sur l'autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique que pour les temps courts qui possèdent une bonne statistique.

Les résultats d'autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique sont représentés sur la figure 25 pour deux conditions thermodynamiques différentes. Les deux situations représentent des plasmas couplés au sein desquels les effets potentiels sont importants.

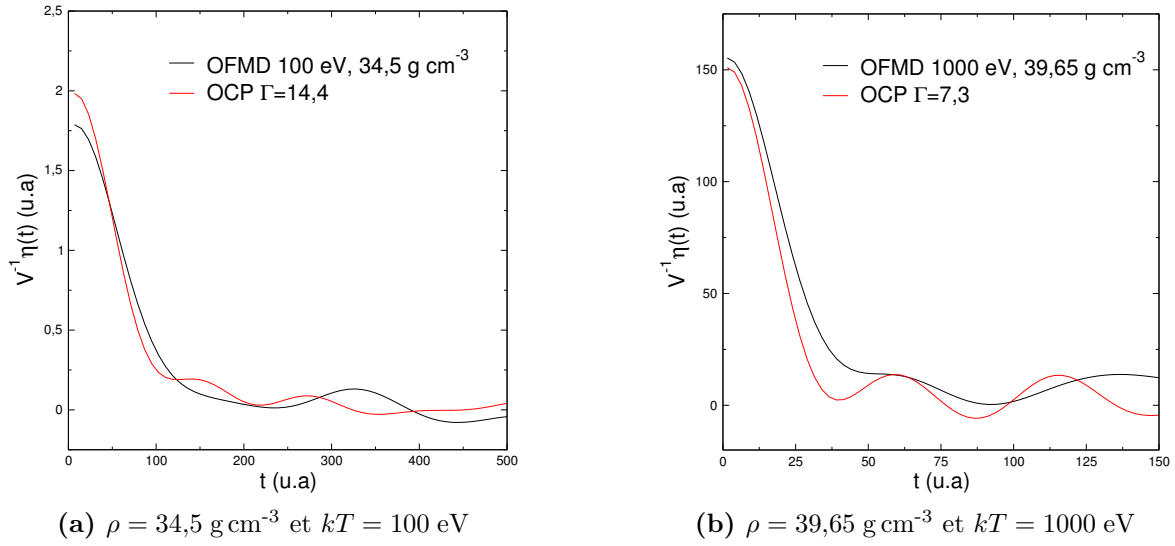


Figure 25 - Autocorrélation de $\zeta^{\mu\nu}$ par simulations OFMD et OCP pour deux plasmas de fer.

Dans les deux configurations, les simulations OCP indiquent plus de structures que celles OFMD, phénomène déjà mis en lumière au travers de l'autocorrélation des vitesses. L'intégration temporelle de ces résultats conduit aux viscosités du tableau 11. Nous avons également introduit les valeurs de viscosité obtenues à partir de l'ajustement de BASTEA [2] dans le but de donner un aperçu des erreurs liées à la statistique.

kT (eV)	ρ (g cm ⁻³)	η^{OFMD}	η^{OCP} (Pas)	η_{fit}^{OCP}
100	34,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
1000	39,65	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$

Tableau 11 - Viscosités du fer par simulation OFMD et OCP.

Les viscosités OCP sous-estiment celles des simulations OFMD d'une dizaine de pourcent. Bien que cet écart soit conséquent, il est important de souligner une nouvelle fois que cette comparaison souligne le bien fondé de la prescription faite sur l'ionisation.

En effet, les simulations OCP sont effectuées avec une constante de couplage déduite de la formule (75) et non pas avec la charge nue ! Le système noyaux & électrons liés semble se comporter comme un système rigide immergé dans un fluide neutralisant d'électrons non polarisés.

Conclusion

Il semble impossible de déterminer une constante de couplage qui permette de reproduire les caractéristiques des simulations OFMD par un OCP équivalent. Les propriétés statiques sont relativement bien restituées en adaptant le choix de l'ionisation au modèle utilisé, respectivement l'OCP et l'YOCP, indiquant que la fonction diélectrique statique est correctement déterminée. Par contre, sa contre-partie dynamique, traduite à travers la fonction d'autocorrélation des vitesses, est inaccessible au modèle OCP.

De la conductivité électrique dans les plasmas denses

Les équations de l'hydrodynamique font intervenir certains coefficients de transport qui sont essentiellement déterminés par la composante électronique. C'est le cas, par exemple, de la conductivité thermique ou électrique. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à cette dernière et étudions le formalisme pouvant être adapté à une description des électrons uniquement en termes de la densité électronique. Après avoir présenté la forme de la conductivité couramment utilisée en QMD, la conductivité KUBO - GREENWOOD, mais inutilisable avec OFMD, nous exposons un formalisme lui aussi basé sur la réponse linéaire et historiquement développé par ZIMAN [88]. Les sections suivantes sont dédiées à la comparaison de nos résultats avec d'autres approches.

6.1 Réponse linéaire et conductivité Kubo - Greenwood

La théorie de la réponse linéaire appliquée dans le cadre d'une perturbation électrique conduit à une relation linéaire entre la source de la perturbation, le champ électrique \mathbf{E} , et la densité de courant \mathbf{j} sous la forme

$$(164) \quad \mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur de conductivité électrique et qui n'est autre que la traduction microscopique de la loi d'OHM. Le formalisme général de la réponse linéaire appliqué aux systèmes quantiques et classiques a été développé par KUBO [89, 90] et s'applique à n'importe quel système soumis à une action mécanique.

Supposons qu'une action mécanique perturbatrice sur un système soit de la forme $-a(t)A$ où A est l'opérateur conjugué de la variable $a(t)$ au sein de l'hamiltonien du

système, c.-à-d.

$$(165) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - a(t)A.$$

Par exemple, si le système est plongé dans un champ électrique $-a(t) = \mathbf{E}$, l'hamiltonien de perturbation s'écrit $-a(t)A = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$. Si la perturbation est faible, la variation de toute grandeur B ¹ est proportionnelle à l'intensité de la perturbation selon

$$(166) \quad \langle B(t) \rangle = \int dt' a(t') \chi_B(t - t'),$$

soit en terme de fréquence, par transformation de FOURIER temporelle,

$$(167) \quad \langle B(\omega) \rangle = a(\omega) \chi_B(\omega)$$

où $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne à l'équilibre dans l'ensemble statistique considéré. La fonction de réponse χ s'écrit en fonction des grandeurs B et A selon

$$(168) \quad \chi_B(t) = \imath \langle [B^I(t), A] \rangle$$

où $[,]$ est le commutateur et $B^I(t)$ est l'opérateur en représentation d'interaction,

$$(169) \quad B^I(t) = \exp(-\imath t \mathcal{H}_0) B \exp(\imath t \mathcal{H}_0).$$

En particulier, le tenseur de conductivité σ de l'équation (164) s'exprime dans ce formalisme par

$$(170) \quad \sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{L^3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} dt e^{(\omega - \epsilon)t} \int_0^\beta dx \langle j_\mu(-\imath x) j_\nu(t) \rangle$$

où L^3 est le volume du système et β^{-1} sa température.

Dans le cadre d'un modèle de particules indépendantes, de type KOHN - SHAM par exemple, la partie réelle du tenseur de conductivité acquiert une forme plus explicite. Soient les couples énergie ε_ℓ et état propre $|\psi_\ell\rangle$ de l'hamiltonien à une particule. Avec ces notations, le tenseur de conductivité électrique devient^{2 3}

$$(171) \quad \Re \sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{2\pi}{3L^3} \sum_{\ell, \ell'} \frac{f_\ell - f_{\ell'}}{\varepsilon_\ell - \varepsilon_{\ell'}} \langle \psi_\ell | \nabla_\mu | \psi_{\ell'} \rangle \langle \psi_{\ell'} | \nabla_\nu | \psi_\ell \rangle \delta_\omega(\varepsilon_\ell - \varepsilon_{\ell'})$$

qui ne fait intervenir que les transitions à un photon ($\delta(\varepsilon_\ell - \varepsilon_{\ell'} - \omega)$) entre les états à un corps partiellement peuplés ($f_\ell - f_{\ell'}$), f_ℓ étant la distribution de FERMI - DIRAC (31).

1. Pour simplifier la notation, nous supposons que la valeur moyenne de B à l'équilibre thermodynamique est nulle.

2. Nous laissons ici de côté les subtilités telles que la non localité du pseudo-potential qui induit une forme différente du tenseur de conductivité, la représentation de l'opérateur vitesse n'étant plus le gradient.

3. Une dérivation des formules (168) et (171) se trouve aux chapitres 17 et 21 de la référence [91].

En physique de l'état solide, les états mono-électroniques sont décrits par deux paramètres, l'indice de bande ℓ et le moment cristallin ou point \mathbf{k} . Le premier indice provient de l'hybridation des couches atomiques et le second correspond au vecteur des ondes de BLOCH [58] du fait de la périodicité de l'hamiltonien. Dans la mesure où nous avons travaillé avec un code de dynamique moléculaire quantique qui utilise ces définitions [77], nous conservons dans la suite de l'exposé cette description des états électroniques par double indice. Avec ces notations, la conductivité électrique $\sigma(\omega)$ s'écrit

$$(172) \quad \sigma(\omega) = \frac{2\pi}{3L^3} \sum_{\ell, \ell', \alpha} \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \frac{f_{\ell}^{\mathbf{k}} - f_{\ell'}^{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\ell}^{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\ell'}^{\mathbf{k}}} |\langle \ell, \mathbf{k} | \nabla_{\alpha} | \ell', \mathbf{k} \rangle|^2 \delta_{\omega}(\varepsilon_{\ell}^{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\ell'}^{\mathbf{k}})$$

où $W(\mathbf{k})$ est le poids du \mathbf{k} considéré lors de la discrétisation de l'espace des vecteurs de BLOCH [92].

Dans la suite de l'exposé, nous nous intéressons à la conductivité électrique statique, c'est-à-dire $\sigma = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$. Nous utiliserons les unités atomiques, l'unité atomique de conductivité étant donnée par

$$(173) \quad \sigma_0 = \frac{q_e^2}{\hbar a_0} = 45998,5 \, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

6.2 DFT sans orbitale et résistivité Ziman

La réponse linéaire dans le formalisme de KUBO-GREENWOOD fait explicitement intervenir les états électroniques et ne peut donc être utilisée dans le cadre de l'approximation sans orbitale. Afin de déterminer la conductivité électrique statique dans le modèle semi-classique, nous nous sommes orientés vers la formulation dite de ZIMAN qui ne calcule pas la conductivité mais la résistivité. Celle-ci est vue comme la solution variationnelle d'une équation de BOLTZMANN. Nous avons choisi d'explicitier la formule de la résistivité dans une démonstration légèrement différente de celle originelle. Cette dérivation a été effectuée par ROUSSEAU *et al* [93, 94] et a le bon goût de provenir d'un modèle quantique de particules indépendantes. Tout comme l'approche de KUBO, elle correspond à une réponse linéaire à la perturbation électrique mais *restreinte à une partie des électrons*.

6.2.1 De la dérivation de la résistivité

Considérons un système d'électrons de densité particulière n_e à la température β^{-1} . Nous nous plaçons dans une théorie de champ moyen, le potentiel moyen ressenti par le

système est noté $V(\mathbf{r})$ ⁴. Avec ces notations, l'hamiltonien à un électron \mathcal{H} s'écrit

$$(174) \quad \begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V(\mathbf{r}) \\ &= \mathcal{H}_0 + V(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Nous introduisons la fonction de GREEN \mathcal{G}_0 de l'hamiltonien \mathcal{H}_0 par

$$(175) \quad (-\langle \mathbf{r}' | \mathcal{H}_0 | \mathbf{r} \rangle + \varepsilon) \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Aucune restriction n'est imposée quant au signe de ε . La matrice \mathcal{T} d'un tel système est définie en représentation de position par

$$(176) \quad \mathcal{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V(\mathbf{r}') \int d\mathbf{r}'' \mathcal{G}_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \mathcal{T}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}).$$

L'approximation de BORN de la matrice \mathcal{T} consiste à ne conserver que le terme le plus bas dans le développement en puissances de $V(\mathbf{r})$, c.-à-d.

$$(177) \quad \mathcal{T}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

En représentation d'impulsion, la matrice \mathcal{FT}^B s'écrit

$$(178) \quad \begin{aligned} \mathcal{FT}^B(\mathbf{g}, \mathbf{g}') &= \langle \mathbf{g}' | \mathcal{FT}^B | \mathbf{g} \rangle \\ &= \frac{1}{L^6} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{T}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r}'} \\ &= \frac{1}{L^3} \mathcal{FV}(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \end{aligned}$$

avec L^3 le volume du système.

L'approche de ZIMAN, basée sur l'équation de BOLTZMANN semi-classique, rapproche la valeur moyenne de l'impulsion transférée à un électron à la résistivité [88]. La probabilité d'un transfert d'impulsion $\mathbf{g} - \mathbf{g}'$ est donnée par la section efficace différentielle de diffusion $\Sigma(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$ définie par

$$(179) \quad \Sigma(\mathbf{g}, \mathbf{g}') = \frac{L^6}{16\pi^3} |\mathcal{FT}(\mathbf{g}, \mathbf{g}')|^2 \delta(\varepsilon - |\mathbf{g}|^2) \delta(\varepsilon - |\mathbf{g}'|^2).$$

Les distributions de DIRAC traduisent la prise en compte uniquement des termes élastiques, c.-à-d. conservant l'énergie ε . La valeur moyenne du transfert d'impulsion est calculée, pour prendre en compte les effets thermiques, grâce à la distribution de FERMI - DIRAC, $f(\varepsilon)$,

$$(180) \quad \langle g(\varepsilon) \rangle = \int_0^\infty d\varepsilon \partial_\varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon).$$

4. Nous avons ici fait le choix d'un potentiel V purement local.

Avec les notations précédentes, la résistivité est déduite de la matrice \mathcal{T} par⁵ [93, 94]

$$(181) \quad [R]_{a.u} = -\frac{L^9}{3(2\pi)^5 n_e^2} \int_0^\infty d\varepsilon \partial_\varepsilon f(\varepsilon) \int d\mathbf{g} d\mathbf{g}' |\mathbf{g} - \mathbf{g}'|^2 |\mathcal{FT}(\mathbf{g}, \mathbf{g}')|^2 \delta_\varepsilon(|\mathbf{g}|^2) \delta_\varepsilon(|\mathbf{g}'|^2).$$

Dans l'approximation de BORN, la résistivité se traduit par

$$(182) \quad [R]_{a.u} = -\frac{L^9}{3(2\pi)^5 n_e^2} \int_0^\infty d\varepsilon \partial_\varepsilon f(\varepsilon) \int d\mathbf{g} d\mathbf{g}' |\mathbf{g} - \mathbf{g}'|^2 |\mathcal{FV}(\mathbf{g}, \mathbf{g}')|^2 \delta_\varepsilon(|\mathbf{g}|^2) \delta_\varepsilon(|\mathbf{g}'|^2).$$

Après changement de variable et intégration sur l'une des deux variables, il vient pour un potentiel local

$$(183) \quad [R]_{a.u} = \frac{L^3}{48\pi^4 n_e^2} \int_{\mathbb{R}^+} d\varepsilon \partial_\varepsilon f(\varepsilon) \int d\mathbf{g} \mathbf{1}_{\{|\mathbf{g}| < 2\sqrt{2\varepsilon}\}} |\mathbf{g}| |\mathcal{FV}(\mathbf{g})|^2 \\ = \frac{L^3}{48\pi^4 n_e^2} \int d\mathbf{g} |\mathbf{g}| f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{|\mathbf{g}|}{2}\right)^2\right] |\mathcal{FV}(\mathbf{g})|^2.$$

Dans le cas d'un système homogène et isotrope, on a $\mathcal{FV}(\mathbf{g}) = \mathcal{FV}(|\mathbf{g}|)$, et ainsi

$$(184) \quad [R]_{a.u} = \frac{L^3}{12\pi^3 n_e^2} \int dg g^3 f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{g}{2}\right)^2\right] |\mathcal{FV}(g)|^2.$$

En unités SI, la résistivité s'exprime par

$$(185) \quad R = \frac{\hbar a_0}{q_e^2} [R]_{a.u}.$$

avec a_0 le rayon de BOHR, q_e la charge de l'électron et l'unité atomique de résistivité $\hbar a_0 q_e^{-2} = 27,74 \mu\Omega \text{ cm}$.

Il est intéressant de noter l'influence de la distribution de FERMI - DIRAC sur la convergence de l'intégrale (184). Au voisinage du noyau, le potentiel est asymptotiquement coulombien, équation (186), et conduit à une fonction très rapidement décroissante.

$$(186) \quad |\mathcal{FV}(g)|^2 \underset{g \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{Z_\ell^2}{L^6 g^4} \Rightarrow \\ g^3 f\left[\frac{1}{2}\left(\frac{g}{2}\right)^2\right] |\mathcal{FV}(g)|^2 \underset{g \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{Z_\ell^2}{L^6} \frac{1}{g} e^{-\beta \frac{g^2}{8}}.$$

Ce comportement a deux conséquences :

5. L'équation (179) introduit une « subtilité », non relevée dans la référence [94] mais explicite dans [95], les énergies étant, en effet, restreintes au domaine positif, c'est-à-dire que les états sont réduits à ceux de diffusion (ou aux électrons « libres » dans le vocabulaire plasma) !

- d’une part, la partie « potentiel fort » est éliminée par la distribution de FERMI - DIRAC justifiant ainsi l’approximation de BORN. Il faut limiter cet argument pour les hautes températures. En effet, les électrons ont alors une énergie moyenne élevée ($g^2 \gg 1$) et le facteur de Fermi n’introduit plus de coupure dans l’intégrale (183) ;
- d’autre part, une régularisation du potentiel coulombien à l’origine n’aura pas d’influence sur l’évaluation de la résistivité⁶.

6.2.2 Relation avec les théories à un centre

L’objectif de ce paragraphe est de faire le lien avec l’utilisation de la théorie de ZIMAN dans les modèles à un centre, soit en régime linéaire⁷ [96], soit dans l’approche de pseudo-atome neutre [3]. Nous montrons en particulier que le potentiel de l’équation (183), utilisé en régime linéaire et diffuseur indépendants, est bien le potentiel total.

Considérons une distribution de charge ionique $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell)$. Celle-ci conduit à un potentiel total⁸ noté $V(\mathbf{r})$. Nous définissons le « potentiel moyen » $V^d(\mathbf{r})$ à un centre sous la forme

$$(187) \quad V(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \sum_{\ell=1}^{N_i} V^d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell).$$

La transformée de Fourier de ce potentiel s’écrit

$$(188) \quad \begin{aligned} \mathcal{F}V(\mathbf{g}) &= L^3 \mathcal{F}V^d(\mathbf{g}) \frac{1}{L^3} \left(\sum_{\ell=1}^{N_i} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell} \right) \\ &= \mathcal{F}V^d(\mathbf{g}) \left(\sum_{\ell=1}^{N_i} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell} \right). \end{aligned}$$

Il vient

$$(189) \quad \begin{aligned} |\mathcal{F}V(\mathbf{g})|^2 &= |\mathcal{F}V^d(\mathbf{g})|^2 \left| \sum_{\ell=1}^{N_i} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_\ell} \right|^2 \\ &= |\mathcal{F}V^d(\mathbf{g})|^2 N_i S(\mathbf{g}). \end{aligned}$$

6. Ce dernier point est vérifié dans le paragraphe §6.2.4

7. La terminologie est ici un peu ambiguë. Nous faisons référence à la réponse linéaire du bain électronique au potentiel coulombien ionique.

8. Par total, nous entendons l’inclusion de l’écran électronique, y compris les effets d’échange et de corrélation au sens de la DFT.

La résistivité en approximation de BORN peut alors être évaluée en introduisant l'équation (189) dans l'équation (183)

$$(190) \quad [R]_{a.u} = \frac{n_i}{12\pi^3 n_e^2} \int_{\mathbb{R}^+} dg g^3 f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \right] |\mathcal{F}V^d(g)|^2 S(g).$$

Le potentiel moyen $V^d(r)$ peut être relié au potentiel d'interaction entre noyaux et électrons $V^{ie}(r)$ à travers la constante diélectrique $\varepsilon(g)$ et conduit à la formule (191) utilisée par ICHIMARU [96] pour des calculs de résistivité de l'hydrogène,

$$(191) \quad [R]_{a.u} = \frac{n_i}{12\pi^3 n_e^2} \int_{\mathbb{R}^+} dg g^3 f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \right] \left| \frac{L^3 \mathcal{F}V^{ie}(g)}{\varepsilon(g)} \right|^2 S(g).$$

En utilisant la terminologie de la réponse linéaire, l'atout majeur de l'approche OFMD est de calculer de manière cohérente le potentiel écranté V^{ie} , le facteur de structure $S(\mathbf{g})$ et la constante diélectrique $\varepsilon(\mathbf{g})$! Notons que l'utilisation de la résistivité ZIMAN dans ces modèles supposait l'espèce totalement ionisée. . .

6.2.3 Quels sont les électrons mis en jeu ?

L'un des points clefs⁹ de la résistivité de type ZIMAN réside dans la composante électronique prise en compte. En effet, sa dérivation, à partir d'un modèle de particules indépendantes [94, 95], n'implique que les états quantiques d'énergie positive, définissant ainsi les « électrons libres »¹⁰. Les modèles à un centre [3] sont particulièrement bien adaptés à la forme de la résistivité ZIMAN. En effet, les états d'énergie positive sont facilement accessibles et permettent notamment de déterminer les déphasages pour évaluer la matrice \mathcal{T} [97]. Couplés à une approximation de type HyperNetted Chain (HNC) pour la partie ionique [3, 98], dont le potentiel d'interaction ionique [98] est donné par l'équation (192), ces modèles peuvent calculer, de manière cohérente, tous les éléments intervenant dans la résistivité (182).

$$(192) \quad V^{ii}(r) = \frac{Z_*^2}{r} + V_{libre}^{ie}(r).$$

Ce type d'approche fut également utilisé en approximation de BORN, équation (183), grâce au potentiel écranté et à l'ionisation provenant d'un modèle THOMAS - FERMI - DIRAC HNC [99]. Dans le cas d'éléments légers dans des conditions astrophysiques, les calculs supposaient les espèces totalement ionisées [96], éludant ainsi le problème d'une ionisation partielle.

L'introduction d'une composante électronique libre indique une des limites intrinsèques à l'approche de ZIMAN pour la résistivité puisque celle-ci dépend du modèle

9. Mais aussi sa plus grande limitation !

10. Ceci se traduit dans les distributions de DIRAC de la section efficace (179).

d'ionisation choisie qui peut varier de manière importante suivant la définition proposée. En ce sens, le formalisme en réponse linéaire de KUBO est mieux établi puisqu'il traite sur le même pied d'égalité tous les électrons.

Cette distinction pose problème pour une approche sans orbitale à N_i -centres puisqu'aucune distinction n'est faite entre des électrons « libres » et « liés », la composante électronique n'étant représentée que par sa densité locale $n(\mathbf{r})$. Nous proposons dans la suite de l'exposé deux définitions de l'ionisation dans le modèle tridimensionnel sans orbital. La première est basée sur la connaissance du potentiel chimique au sein de la simulation et la seconde sur celle de la pression.

Détermination des électrons libres par le potentiel chimique

L'une des définitions possibles consiste à utiliser la relation entre le potentiel chimique et la densité moyenne n_e pour un système d'électrons libres¹¹

$$(193) \quad n_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}}(\beta\mu) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 + e^{\varepsilon - \beta\mu}} d\varepsilon$$

Dans le modèle TFAAM, §3.1, cette définition correspond exactement aux électrons évoluant en champ électrique nul [64]. Celle-ci est modifiée lors de l'introduction d'une composante d'échange & corrélation puisque, dans ce cas, le potentiel en « bord de boîte » n'est plus nul mais vaut $V_{xc}(a)$.

La définition (193) est directement applicable dans une approche tridimensionnelle THOMAS - FERMI puisque la simulation donne accès au potentiel chimique μ , équation (124).

Une possibilité pour traiter l'échange & corrélation est d'interpréter les « électrons libres » comme des électrons évoluant en champ électrique nul¹², ce qui amène à l'équation non linéaire

$$(194) \quad n_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}} \left[\beta(\mu - V_{xc}[n_e]) \right].$$

Notons que cette définition est applicable à n'importe quelle fonctionnelle d'échange & corrélation. L'introduction de correction de gradients n'intervient pas dans l'équation (194) puisque la densité d'électrons libres est uniforme.

11. L'hamiltonien d'un système d'électrons libres est $\mathcal{H} = \sum_{\ell} \frac{p_{\ell}^2}{2}$. Le système est ainsi homogène.

Notons que cette définition est compatible avec celle proposée dans le cadre de l'atome moyen par BLENSKI & CICHOCKI [56] en remarquant que l'intégration de la densité locale est opérée sur un volume fini.

12. Le système est alors un gaz de fermions homogène sans interaction dont l'hamiltonien s'écrit $\mathcal{H} = \sum_{\ell} \left(\frac{p_{\ell}^2}{2} + V_{\ell}^{xc} \right)$.

Enfin, l'introduction d'une fonctionnelle d'échange & corrélation intervient également dans l'évaluation de la distribution de FERMI - DIRAC¹³ de l'équation (183)

$$(195) \quad f \left[\frac{1}{2} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \right] = \left[1 + \exp \beta \left(\frac{g^2}{8} - \mu \right) \right]^{-1} \\ \longrightarrow \left[1 + \exp \beta \left(\frac{g^2}{8} - \mu - V_{xc}[n_e] \right) \right]^{-1}.$$

Détermination des électrons libres par la pression

La seconde définition que nous avons choisi est calquée sur l'atome moyen. Définissons P_e comme la pression d'excès, c'est-à-dire la pression P du système à laquelle est retranchée la pression cinétique des noyaux P_i . L'idée est d'appliquer le formalisme du gaz d'électrons libres à cette pression d'excès à travers les équations de définition de la pression (44) et de la densité électronique (42). Le potentiel chimique d'excès μ_e est déterminé par la pression d'excès selon

$$(196) \quad P_e = P - P_i = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2\beta^{\frac{5}{2}}} I_{\frac{3}{2}}(\beta\mu_e),$$

et conduit à la densité d'« électrons libres »,

$$(197) \quad n_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2\beta^{\frac{3}{2}}} I_{\frac{1}{2}}(\beta\mu_e).$$

L'introduction de l'échange & corrélation s'effectue de la même façon qu'au sein de l'équation (194).

Cette définition de l'ionisation produit des résultats très similaires à ceux fournis par l'atome moyen.

Comparaison des deux définitions

Il est important de noter que les deux définitions précédentes conduisent à des états de charge et des potentiels chimiques très différents. À titre d'illustration, la figure 26 expose l'évolution des états de charge au cours d'une simulation d'un plasma d'hydrogène.

Les résultats atome moyen et de l'équation (197) sont très proches. L'utilisation de μ conduit à une ionisation beaucoup plus élevée que les précédentes. Il est important de noter que la relation entre P_e et μ_e , équation (196), n'est pas vérifiée par le potentiel chimique de la simulation μ .

13. Contrairement aux calculs de [96] dans lesquels la densité moyenne permet de déterminer μ , nous utilisons le potentiel chimique de la simulation pour évaluer la densité d'« électrons libres ».

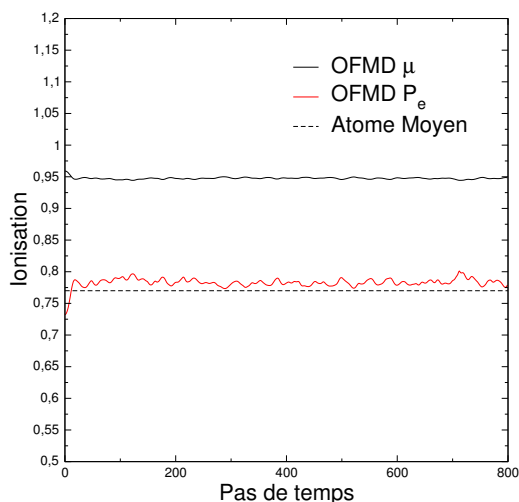


Figure 26 - Évolution des ionisations (193), notée OFMD μ , et (197), notée OFMD P_e , de l'hydrogène à 2,711 eV et 2,675 g cm⁻³. L'ionisation utilisant le potentiel chimique de la simulation est beaucoup plus élevée que celle provenant des grandeurs d'excès.

6.2.4 Aspects numériques

Influence de la régularisation du potentiel coulombien

Afin d'évaluer la convergence de la résistivité avec la régularisation du potentiel coulombien nucléaire, sept simulations d'un plasma d'hydrogène à 2,711 eV et 2,675 g cm⁻³ ont été effectuées. Les atomes ont été propagés durant 25 périodes plasma effectives. Chaque simulation utilise un potentiel régularisé dont le rayon de coupure est différent. Les résultats sont représentés sur la figure 27.

La résistivité a convergé pour un rayon de coupure inférieur à 0,4a.

Influence du nombre d'atomes

Le second paramètre de convergence correspond au nombre d'atomes puisque celui-ci intervient implicitement dans le potentiel diffuseur¹⁴.

Quatre simulations d'un plasma d'hydrogène à 2,711 eV et 2,675 g cm⁻³ ont été menées avec un nombre de particules respectif de 4, 32, 108 et 256. Les énergies de coupure¹⁵ sont maintenues constantes pour les quatre simulations à la valeur de 6173 eV, les nombres de points FFT étant indiqués dans le tableau 12. Le rayon de coupure de la régularisation vaut 0,2a. Les quatre simulations utilisent une fonctionnelle de type

14. Dans la version à un centre, l'influence du nombre d'atomes est reliée au facteur de structure. Nous rappelons ici que nous ne calculons pas le facteur de structure mais directement le potentiel écranté.

15. Nous rappelons la définition de l'énergie de coupure $\varepsilon_c = \frac{4\pi^2}{L^2} n_m^2$ où n_m est la dimension linéaire de la grille électronique, voir §3.2.1.

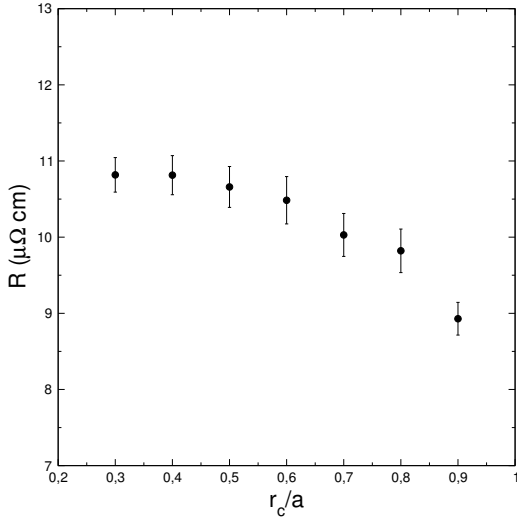


Figure 27 - Convergence de la résistivité avec le rayon de coupure de la régularisation du potentiel coulombien nucléaire.

THOMAS - FERMI et la définition (193) pour l'évaluation du nombre d'électrons libres et de la résistivité.

N_i	N_{FFT}	R ($\mu\Omega$ cm)	P (GPa)
4	32^3	$12,52 \pm 1,24$	4347 ± 62
32	64^3	$10,44 \pm 0,44$	4366 ± 35
108	96^3	$10,70 \pm 0,26$	4369 ± 26
256	128^3	$10,67 \pm 0,13$	4369 ± 20

Tableau 12 - Convergence de la résistivité avec le nombre d'atomes de simulation.

La convergence est atteinte pour 108 atomes. Ce résultat est en accord avec une étude similaire menée avec le couple QMD - KUBO - GREENWOOD [4].

6.3 Comparaison du couple OFMD - Ziman aux autres approches

6.3.1 Théories à un centre

Le formalisme de ZIMAN a été utilisé de manière intensive dans les modèles d'atome moyen [3, 96], notamment sur l'hydrogène. Nous comparons, dans ce paragraphe, les

résistivités obtenues au moyen de l'approche OFMD avec divers modèles d'atome moyen et un calcul de QMD [4] :

- le pseudo-atome neutre de PERROT [3] qui est un modèle d'atome moyen KOHN - SHAM couplé à une approximation HNC pour la fonction de distribution de paire ionique. La section efficace de diffusion électronique est évaluée par la méthode des déphasages ;
- les calculs de KWON qui correspondent à des simulations de dynamique moléculaire quantique et une détermination de la conductivité par le formalisme de KUBO - GREENWOOD [4].

Les comparaisons ont été menées sur deux paramètres : le choix de la fonctionnelle, avec ou sans échange & corrélation, et le choix de l'ionisation, équations (193) ou (197).

Toutes les simulations OFMD comportaient 108 atomes, propagés durant 25 périodes plasma effectives. Les résistivités sont évaluées par une moyenne par blocs de deux périodes plasma effectives.

Dans un premier temps, nous étudions l'influence de la fonctionnelle par deux calculs THOMAS - FERMI et THOMAS - FERMI - PERDEW - ZUNGER pour un choix d'ionisation (193). Les valeurs de résistivités sont reportées dans le tableau 13 accompagnées des pressions.

	THOMAS - FERMI	THOMAS - FERMI - PERDEW - ZUNGER
$R(\mu\Omega \text{ cm})$	$10,70 \pm 0,26$	$13,28 \pm 0,29$
$P(\text{GPa})$	4369 ± 26	3385 ± 18

Tableau 13 - Comparaison des résistivités (193) et des pressions en fonction de la fonctionnelle d'échange & corrélation.

L'introduction de l'échange & corrélation induit une augmentation de la résistivité de l'ordre de 20%. Cette augmentation de la résistivité s'explique principalement par la diminution du potentiel chimique, tableau 14, qui induit la réduction à la fois de l'intégrale (182) et de l'ionisation (193).

	THOMAS - FERMI	THOMAS - FERMI - PERDEW - ZUNGER
$\mu(\text{eV})$	$48,26 \pm 0,23$	$30,05 \pm 0,15$
$Z^* = n_e L^3$	0,95	0,88

Tableau 14 - Comparaison des potentiels chimiques et « ionisations » en fonction de la fonctionnelle d'échange & corrélation.

Nous nous tournons maintenant vers la comparaison de nos résultats avec les méthodes précédemment citées. Le tableau 15 résume les valeurs des différents modèles. Les résistivités $R_{(193)}$ et $R_{(197)}$ sont les résultats OFMD obtenus respectivement avec les

définitions (193) et (197). Les exposants (*SIS*) et (*SMS*) font écho aux deux calculs de PERROT.

r_s	Γ	$R_{(193)}$	$R_{(197)}$	$R^{P,SIS}$	$R^{P,SMS}$	R^{QMD}
$\mu\Omega \text{ cm}$						
1	2	18, 1($\pm 0, 3$)	21, 2($\pm 0, 9$)	20, 3	23, 3	23, 5
1	10	13, 3($\pm 0, 3$)	17, 1($\pm 0, 4$)	16, 2	19, 7	15, 9

Tableau 15 - Comparaison des calculs de résistivité Ziman OFMD, de PERROT [3] et KUBO - GREENWOOD de KWON [4].

Pour les deux valeurs de constante de couplage, $\Gamma = 10$ et $\Gamma = 2$, les définitions (193) et (197) induisent des valeurs de résistivité relativement différentes, les écarts étant respectivement de 29% et de 17%. La définition (197) conduit, dans ces deux cas, à une résistivité supérieure. Celle-ci est également en meilleur accord avec les évaluations existantes. Les écarts relatifs par rapport à la QMD sont reportés dans le tableau 16.

r_s	Γ	$ 1 - R_{(193)}/R^{QMD} $	$ 1 - R_{(197)}/R^{QMD} $
1	2	0, 23	0, 10
1	10	0, 16	0, 08

Tableau 16 - Écart relatif des résistivités OFMD et QMD sur l'hydrogène.

L'adéquation ou l'inadéquation de ces résultats doit cependant être relativisée. En effet, les deux évaluations, atome moyen et QMD, font intervenir un traitement quantique de la matière et il n'est pas évident que l'approche sans orbitale soit suffisante dans le régime thermodynamique de simulation. Malheureusement, aucune des deux références ne fournit de grandeurs thermodynamiques qui pourraient servir de jauge des résultats OFMD.

6.3.2 QMD sur le bore

Comme nous l'avons soulevé au paragraphe précédent, afin de pouvoir apprécier la pertinence des calculs de résistivité par OFMD, il est nécessaire d'effectuer des simulations dans un domaine thermodynamique où l'approche est valable. Or, nous avons mis en lumière un tel domaine grâce à la QMD sur le bore au paragraphe 4.2. Nous nous proposons dans cette partie de mener une comparaison des conductivités fournies par les couples OFMD - ZIMAN et QMD - KUBO - GREENWOOD le long de l'isotherme à 1 eV et sur quelques points à 4 eV.

Les calculs de conductivité QMD ont été opérés avec le code ABINIT sur l'ensemble de la gamme et quelques points thermodynamiques ont été produits en complément avec

le code VASP. Dans le cadre du code ABINIT, deux pseudo-potentiels étaient à notre disposition, contenant respectivement trois et cinq électrons de valence. Ce dernier a été généré pour atteindre des taux de compressions élevés¹⁶.

Vérification de la méthode de calcul

Afin d'assurer nos calculs de conductivité KUBO - GREENWOOD à haute densité, nous avons conduit une comparaison, sur quelques configurations, des résultats provenant de VASP et d'ABINIT munis des deux pseudo-potentiels. Les simulations contenaient 54 particules, quatre \mathbf{k} et 250 bandes. Les énergies de coupure sont également identiques dans les trois cas. Pour les densités 1, 2, 4 et 10 g cm⁻³, les comparaisons ont été opérées sur une unique configuration des noyaux. Les résultats sont en excellent accord dans les trois premières simulations. Pour une densité de 10 g cm⁻³, la délocalisation de l'état $|1s\rangle$ commence à intervenir et la conductivité ABINIT-5e⁻ est légèrement supérieure à celle produite par ABINIT-3e⁻ et VASP. La conductivité dépendante de la fréquence est reproduite sur la figure 28. L'aspect plus au moins chaotique des fluctuations est dû à la largeur des gaussiennes qui sont utilisées en remplacement des distributions de DIRAC dans l'équation (171).

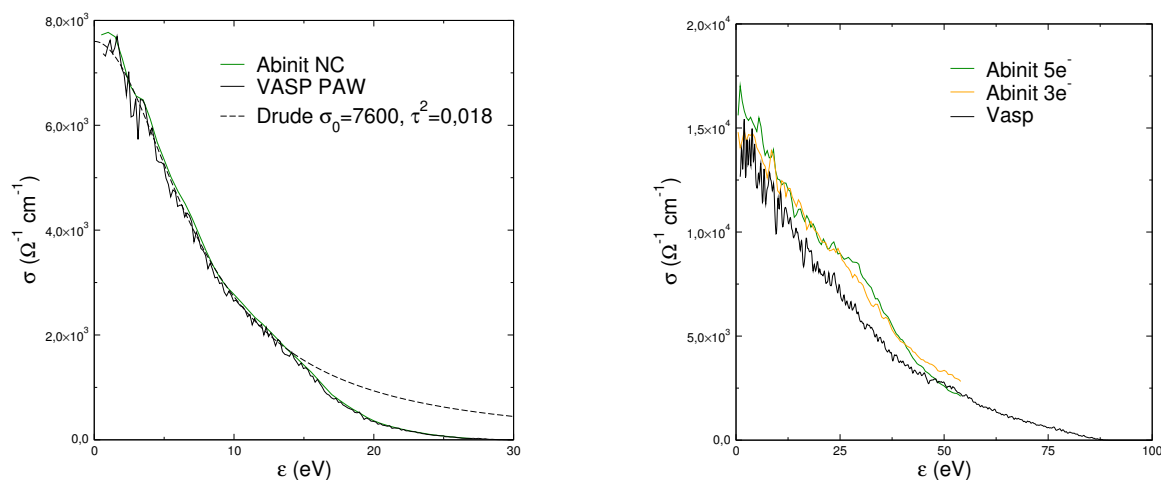


Figure 28 - Conductivité électrique du bore à 1 eV, et, 2 et 10 g cm⁻³ obtenues par ABINIT-5e⁻, ABINIT-3e⁻ et VASP

Transition de phase et saut de conductivité

Fort de cet accord, nous avons calculé la conductivité électrique dans le domaine dense à partir du code ABINIT couplé au pseudo-potentiel à cinq électrons de valence. Les valeurs de densité sont reportées au sein du tableau 17 ainsi que les paramètres de convergence des simulations.

16. voir §4.2.

ρ (g cm ⁻³)	N_n	$N_{\mathbf{k}}$	Énergie de coupure (u.a)
12	250	8	180
15	250	8	180
20	250	64	180
40	180	64 et 125	180

Tableau 17 - Paramètres de calcul de conductivité KUBO - GREENWOOD par ABINIT-5e⁻. De tels calculs ont requis la parallélisation « bandes - FFT » du code.

Les calculs de conductivité sont effectués sur cinq configurations des noyaux indépendantes extraites de la dynamique moléculaire.

En ce qui concerne la dynamique sans orbitale, 128 atomes ont été propagés pendant 25 périodes plasma effectives. Le rayon de coupure de la régularisation s'élevait à $0,2a$. La résistivité y est calculée à chaque pas de temps. La moyenne est ensuite effectuée sur des blocs de deux périodes plasma effectives.

La figure 29 recense les résultats des deux méthodes. Nous y avons rajouté les valeurs des plus basses densités à titre indicatif.

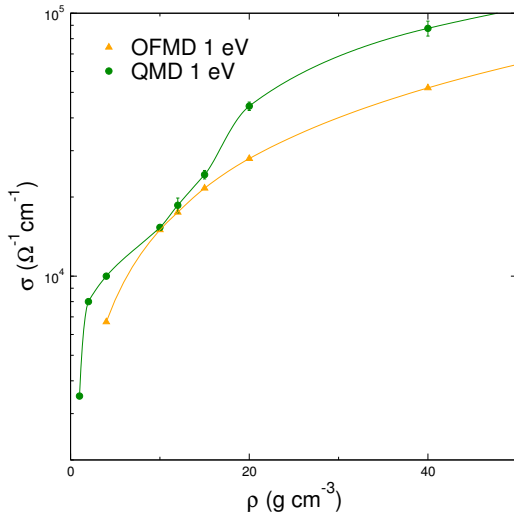


Figure 29 - Conductivités électriques du bore le long de l'isotherme à 1 eV par dynamique moléculaire quantique et sans orbitale. La conductivité par OFMD présente une variation monotone avec la densité alors que celle provenant de la QMD exhibe un saut au niveau de la transition de phase liquide/solide.

La conductivité par OFMD possède un comportement régulier, croissant avec la densité du fait de la délocalisation progressive des électrons. La conductivité QMD exhibe une forme tout à fait différente puisqu'elle présente un saut entre 15 et 20 g cm⁻³, inter-

valle au sein duquel le système subit une transition de phase liquide/solide. Les positions « dépliées » des noyaux de bore au cours des simulations à 15 et 20 g cm⁻³ sont représentées sur les figures 30. Celles-ci sont extraites chaque cinq pas de temps pendant quinze périodes plasma effectives après relaxation. Les deux densités présentent bien deux phases différentes, la première est fluide alors que la seconde possède une structure cristalline « chaude ». Nous avons affaire ici à une cristallisation de l'OCP effectif. Ce résultat est en accord avec les constantes de couplage effectives fournies par l'atome moyen TFPZ (75) qui sont respectivement de $\Gamma_{15} = 152$ et $\Gamma_{20} = 190$.

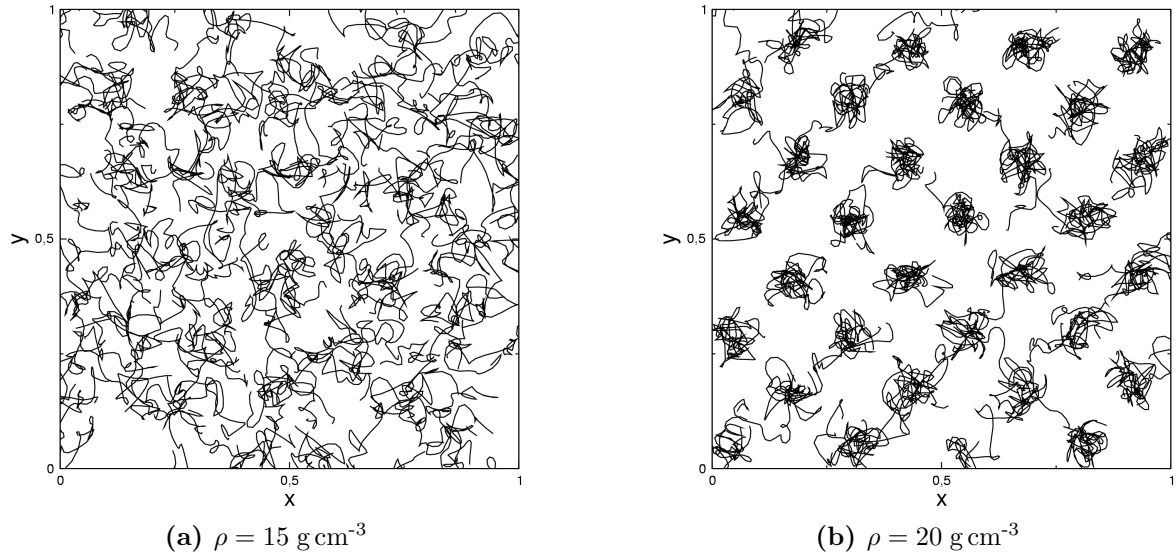


Figure 30 - Positions des noyaux de bore au cours des simulations à 15 et 20 g cm⁻³. Les positions sont ramenées à la taille de la boîte.

De l'effet du désordre

Le saut de conductivité peut provenir de deux phénomènes conjugués, la modification de la densité de niveaux $g(\varepsilon)$, équation (198), au niveau de FERMÍ et des éléments de matrice de l'opérateur vitesse, équation (172).

$$(198) \quad g(\varepsilon) = \sum_{\ell, \mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\ell}^{\mathbf{k}}).$$

Afin de jauger l'influence du premier élément sur la conductivité, nous avons calculé la structure électronique de l'une des configurations à 1 eV et 40 g cm⁻³, et, l'avons comparé à celle obtenue, dans les mêmes conditions thermodynamiques, pour une configuration des noyaux extraite du cas à 4 eV. Dans les deux simulations, les paramètres électroniques sont identiques, seules les positions des noyaux sont différentes, le second

calcul traduisant ainsi le *désordre* lié à la structure liquide. Les conductivités ainsi produites sont respectivement de $\sigma_o = 78 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\sigma_d = 31 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ces résultats confirment que le saut de conductivité est dû à la restauration de la symétrie du solide. Les densités d'état sont reportées sur la figure 31.

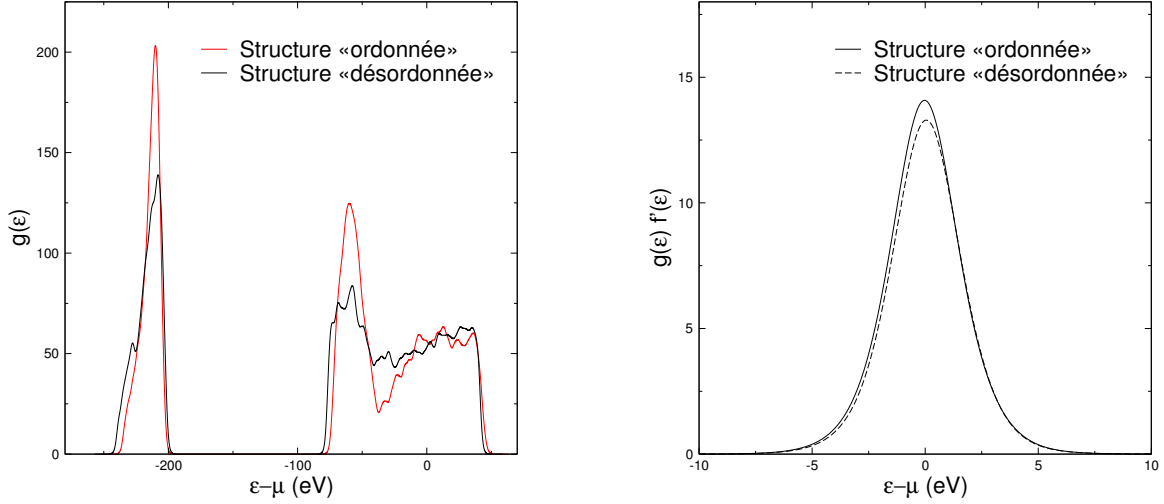


Figure 31 - Densités d'état pour deux configurations des noyaux, ordonnée et désordonnée, à 1 eV et 40 g cm⁻³. Les deux densités de niveaux ne diffèrent pratiquement pas au potentiel chimique.

Les deux densités d'état conservent l'empreinte de la structure atomique sous-jacente : un état $|1s\rangle$ en partie localisé pour une énergie autour de -65 eV et un faisceau d'états autour du niveau de FERMI, états délocalisés. La densité d'état est légèrement modifiée au niveau de FERMI mais cette disparité n'explique pas le saut de conductivité. Cette affirmation est confirmée par la seconde figure qui est le produit de la densité d'état par la dérivée de la fonction de FERMI, produit qui intervient dans la formule de KUBO - GREENWOOD (171).

Ce saut est dû, par conséquent, à une modification des éléments de matrice, c'est-à-dire des états eux-mêmes. Afin de confirmer cette conclusion, nous avons tracé, sur la figure 32, les éléments de matrice $v_\ell^{\mathbf{k}}$, définie par l'équation (199),

$$(199) \quad v_\ell^{\mathbf{k}} = \sum_{\ell', \alpha} |\langle \ell, \mathbf{k} | \nabla_\alpha | \ell', \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_\ell^{\mathbf{k}} - \epsilon_{\ell'}^{\mathbf{k}}).$$

Les éléments de matrice pour la structure ordonnée sont plus grands que ceux de la structure désordonnée, notamment au niveau du potentiel chimique. Le saut est par conséquent dû à un effet quantique induit par la modification de la structure du réseau qui modifie les états et donc les éléments de matrice de l'opérateur vitesse. Le désordre engendre une relocalisation des états du fait de la brisure de symétrie cristalline.

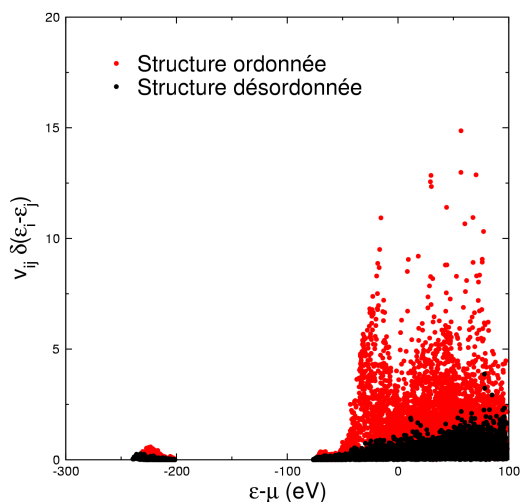


Figure 32 - Éléments de matrice de l'opérateur vitesse pour les configurations de noyaux ordonnée (points rouges) et désordonnée (points noirs). Les éléments de matrice pour la structure désordonnée sont globalement plus faibles que ceux de la structure ordonnée, notamment au niveau du potentiel chimique.

Il est intéressant de noter que la pression est beaucoup moins sensible à la nature des états puisque les valeurs calculées pour les structures de la figure 31 ordonnée, $P = 52231$ GPa, et désordonnée, $P = 53819$ GPa, sont très proches.

Que se passe-t-il dans l'approche sans orbitale ?

La question qui se pose alors est la suivante : que manque-t-il au sein de la description sans orbitale et qui engendre l'absence de ce saut ? La réponse : les orbitales ! En effet, le passage du liquide au solide n'implique pas de modifications drastiques de la densité électronique pour les théories sans orbitale, la densité étant globalement bien représentée, autour de chaque noyau, par l'approximation de l'atome moyen. Le facteur de structure implicite, $S(\mathbf{g})$, prend bien en compte la modification de la structure des noyaux au sein de l'équation (182), mais ses variations sont « douces » avec la densité comme l'indique la figure 33.

L'ambiguïté qu'introduit la notion d'ionisation dans la formulation de ZIMAN, ambiguïté qui pourrait avoir une incidence sur l'absence de saut de conductivité, est en partie levée par la comparaison des potentiels chimiques de la QMD et OFMD dans le tableau 18.

En effet, les potentiels chimiques de chacune des simulations sont en excellent accord si bien qu'en utilisant la définition (193), aucune erreur n'est effectuée sur l'évaluation des « électrons libres ». En outre, l'utilisation de la définition (197) pour l'ionisation engendre une conductivité moitié moindre que celle provenant de (193), en contradiction avec les résultats de QMD.

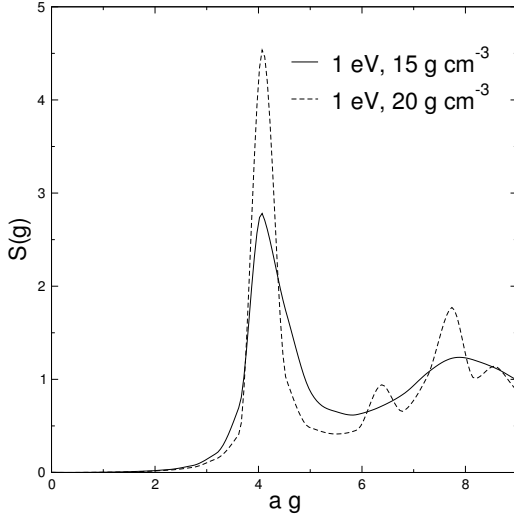


Figure 33 - Facteur de structure du bore à 1 eV, et, 15 et 20 g cm⁻³ à partir de l'OCP effectif.

ρ (g cm ⁻³)	μ^{OFMD} (eV)	μ^{QMD}
10	43,9 ± 0,7	43,9 ± 0,1
12	51,5 ± 0,7	51,4 ± 0,1
15	62,1 ± 0,8	61,8 ± 0,3
20	79,2 ± 1,0	79,5 ± 0,3

Tableau 18 - Potentiels chimiques moyens des simulations OFMD et QMD.

Remarquons enfin que, même dans le domaine fluide, le couple OFMD - ZIMAN peine à reproduire les résultats de QMD comme l'indique le tableau 19 qui recense les conductivités à 4 eV pour deux densités différentes.

ρ (g cm ⁻³)	σ^{OFMD} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	σ^{QMD}
20	27397 ± 610	21403 ± 2693
40	52356 ± 1096	33768 ± 1893

Tableau 19 - Conductivités du bore le long de l'isotherme à 4 eV obtenues par simulations OFMD et QMD.

L'approche sans orbitale surestime la conductivité.

6.4 Conclusion

Le formalisme de ZIMAN dans l'approximation de BORN est directement applicable à l'approche sans orbitale et permet ainsi de compléter la palette des coefficients de transport offerte par cette méthode. Cependant, celle-ci est basée sur une définition arbitraire d'« électrons libres » qui en fait sa faiblesse par rapport au formalisme KUBO - GREENWOOD. Suivant les régimes d'étude, l'utilisation de l'une ou l'autre des définitions (193) et (197) permet de se rapprocher d'autres approches sans qu'une tendance claire ne se dégage. D'autre part, la théorie sans orbitale, bien qu'elle donne de bons ordres de grandeur dans le domaine plasma fluide, s'est révélée incapable de prédire correctement la conductivité au-delà de la cristallisation OCP.

Étude d'un mélange dissymétrique

L'un des atouts majeurs de la dynamique moléculaire sans orbitale est de pouvoir aborder les mélanges sans approximation supplémentaire par rapport aux corps purs dans la mesure où, tout comme en QMD, les noyaux ℓ ne sont décrits que par leur numéro atomique Z_ℓ et leur masse M_ℓ , et, tous les électrons sont traités sur un même pied d'égalité. De plus, la possibilité de traiter un nombre important de particules rend accessible des plasmas comportant des constituants en « faible quantité ».

Afin d'explicitier les opportunités offertes par l'approche sans orbitale, nous avons choisi d'étudier les propriétés d'un mélange « lourd »-« léger », de deutérium et de cuivre, dans des conditions extrêmes de température et de densité, 100 eV et 50 g cm⁻³. De plus, ce mélange a également été choisi dissymétrique en concentration, les fractions molaires respectives étant de $x_D = 0,9$ et $x_{Cu} = 0,1$. Ce mélange est inspiré de la FCI. En effet, dans certains concepts de cibles, appelés « cibles à double coquille », le mélange fusible de deutérium et tritium est entouré d'une coquille d'éléments de numéro atomique élevé tels que l'or ou le cuivre [100] qui sert de « pousseur » durant la phase de compression. Les instabilités hydrodynamiques du type RAYLEIGH-TAYLOR (élément lourd poussant sur un élément léger) peuvent conduire à des mélanges très dissymétriques en charge, masse et concentration. Les propriétés de ces mélanges sont encore mal connues tant au niveau de l'équation d'état que des coefficients de transport tels que la viscosité ou les coefficients de diffusion.

Nous allons débiter cette section en présentant les modèles de mélange d'équation d'état dit isotherme isobare et isotherme iso-densité électronique qui seront appliqués à la fois au modèle AAM et testés par simulation de dynamique moléculaire directe du mélange.

Notons enfin que la simulation du mélange D-Cu à 100 eV et 50 g cm⁻³ est une tâche particulièrement ardue dans la mesure où les comportements des deux constituants sont très différents, le deutérium étant cinétique alors que le cuivre est fortement couplé¹.

1. Nous prouverons cette assertion dans les prochains paragraphes.

7.1 Modèles de mélange d'équations d'état

Les conditions thermodynamiques sont données par la température T et le volume V ou la densité totale ρ . Nous supposons ici que l'équation d'état du constituant ℓ *considéré en tant que corps pur* est connue et donnée par $P_\ell(T, \rho_\ell)$ la pression du corps pur en fonction de la densité ρ_ℓ et de la température T . Toutes les grandeurs liées à l'espèce ℓ sont celles évaluées pour l'espèce ℓ *considérée en tant que corps pur*.

7.1.1 Modèle de mélange isotherme isobare

Le modèle isotherme isobare ($T - P$) stipule :

- l'égalité des pressions des corps purs,

$$(200) \quad P_\ell(T, \rho_\ell) = P, \forall \ell,$$

- la somme des volumes partiels,

$$(201) \quad \begin{aligned} V = \sum_{\ell} V_{\ell} &\Leftrightarrow \frac{1}{n_i} = \sum_{\ell} \frac{x_{\ell}}{n_i^{\ell}} \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{\rho} \sum_{\ell} x_{\ell} A_{\ell} = \sum_{\ell} \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}}, \end{aligned}$$

avec x_{ℓ} la fraction molaire de l'espèce ℓ , n_i^{ℓ} sa densité particulaire et A_{ℓ} sa masse molaire.

Les inconnues dans les équations (200) et (201) sont les densités partielles ρ_{ℓ} et sont entièrement déterminées par ces deux équations si la relation (200) est bijective². La dernière prescription du modèle concerne l'énergie libre du mélange qui est donnée par

$$(202) \quad F(\rho, T, \{x_{\ell}\}) = \sum_{\ell} x_{\ell} F_{\ell}(\rho_{\ell}, T),$$

où $F(\rho, T, \{x_{\ell}\})$ est l'énergie libre *par particule* à la densité ρ et $F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)$ est celle de l'espèce ℓ à la densité partielle ρ_{ℓ} .

2. Nous excluons ici le problème des transitions de phase.

La pression du système, P_s , s'écrit

$$\begin{aligned}
 P_s &= -\frac{\rho^2}{\sum_{\ell} x_{\ell} A_{\ell}} \frac{\partial F(\rho, T, \{x_{\ell}\})}{\partial \rho} \Big|_{T, \{x_{\ell}\}} \\
 &= -\frac{\rho^2}{\sum_{\ell} x_{\ell} A_{\ell}} \sum_{\ell} x_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial \rho} \Big|_{T, \{x_{\ell}\}} \\
 (203) \quad &= \frac{\rho^2}{\sum_{\ell} x_{\ell} A_{\ell}} \sum_{\ell} P_{\ell}(T, \rho_{\ell}) \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}^2} \frac{\partial \rho_{\ell}}{\partial \rho} \Big|_{T, \{x_{\ell}\}} \\
 &= \frac{\rho^2}{\sum_{\ell} x_{\ell} A_{\ell}} P \sum_{\ell} \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}^2} \frac{\partial \rho_{\ell}}{\partial \rho} \Big|_{T, \{x_{\ell}\}} \\
 &= P,
 \end{aligned}$$

les deux dernières égalités étant obtenues grâce aux équations (200) et la dérivée de l'équation (201) par rapport à ρ . La pression du mélange est donc donnée dans ce modèle par l'égalité des pressions des constituants.

L'entropie *par particule*, S , peut être déduite des équations précédentes sous la forme

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial F(\rho, T, \{x_{\ell}\})}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \\
 (204) \quad &= -\sum_{\ell} x_{\ell} \left(\frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} + \frac{\partial \rho_{\ell}}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial \rho_{\ell}} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \right) \\
 &= -\sum_{\ell} x_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} + \sum_{\ell} \frac{\partial \rho_{\ell}}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} P_{\ell}(T, \rho_{\ell}) \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}^2}.
 \end{aligned}$$

Il vient, d'après l'équation (200),

$$\begin{aligned}
 S(\rho, T, \{x_{\ell}\}) &= -\sum_{\ell} x_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} + P \sum_{\ell} \frac{\partial \rho_{\ell}}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}^2} \\
 (205) \quad &= -\sum_{\ell} x_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \\
 &\quad - P \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{\ell} \frac{x_{\ell} A_{\ell}}{\rho_{\ell}} \right) \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}},
 \end{aligned}$$

soit en utilisant la conservation du volume, équation (201),

$$\begin{aligned}
 S(\rho, T, \{x_{\ell}\}) &= -\sum_{\ell} x_{\ell} \frac{\partial F_{\ell}(\rho_{\ell}, T)}{\partial T} \Big|_{\rho, \{x_{\ell}\}} \\
 (206) \quad &= \sum_{\ell} x_{\ell} S_{\ell}(\rho_{\ell}, T).
 \end{aligned}$$

où $S_\ell(\rho_\ell, T)$ est l'entropie *par particule* de l'espèce ℓ à la densité ρ_ℓ .

De même, l'énergie *par particule*, E , se déduit des équations (202) et (206) selon

$$(207) \quad E(\rho, T, \{x_\ell\}) = \sum_\ell x_\ell E_\ell(\rho_\ell, T).$$

Dans un but de clarté, le modèle isotherme isobare peut être représenté par le schéma thermodynamique de la figure 34. Celui-ci exprime le fait que le mélange des deux éléments peut se représenter comme deux sous-systèmes composés des éléments purs, calorifugés et échangeant du volume à travers un piston mobile. La véritable prédiction du modèle est que l'égalité des pressions partielles, qui traduit l'équilibre mécanique du piston, fournit également la pression du mélange !

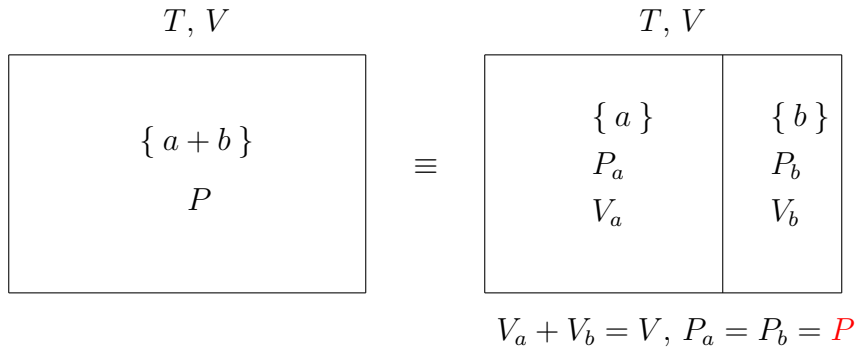


Figure 34 - Description schématique du modèle isotherme isobare. Celui-ci correspond à un cylindre séparé par un piston mobile diathermane.

Le diagramme 34 permet d'appréhender les systèmes physiques auquel le modèle s'appliquerait, en l'occurrence les mélanges non microscopiques où deux phases pures coexistent. Ces deux phases sont symbolisées dans le diagramme par les deux sous-systèmes n'échangeant pas de particules.

Ce modèle souffre d'un manque de justification théorique. Notons néanmoins qu'il est exact dans le cas d'un gaz parfait classique. En effet, dans le cas de deux espèces a et b , comportant respectivement N_a et N_b particules, l'égalité (200), se traduit par

$$(208) \quad \begin{aligned} \frac{P_a}{kT} = \frac{P_b}{kT} &\Rightarrow \frac{N_a}{V_a} = \frac{N_b}{V_b} \\ &\Rightarrow \frac{N_a}{V_a} = \frac{N_b}{V_b} = \frac{N_a + N_b}{V_a + V_b} \\ &\Rightarrow \frac{P_a}{kT} = \frac{P_b}{kT} = \frac{P}{kT}. \end{aligned}$$

En réalité, quelque soit le degré de dégénérescence d'un gaz parfait de fermions, le modèle est encore valide. En effet, l'équation d'état du gaz parfait de fermions s'écrit [79]

$$(209) \quad P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}.$$

L'équation (200) conduit à

$$(210) \quad \frac{E_1}{V_1} = \frac{E_2}{V_2} \Rightarrow \frac{E_1}{V_1} = \frac{E_2}{V_2} = \frac{E_1 + E_2}{V_1 + V_2},$$

et donc,

$$(211) \quad P = \frac{2}{3} \frac{E_1 + E_2}{V_1 + V_2} = P_1 = P_2.$$

7.1.2 Modèle isotherme iso-densité électronique

Le formalisme du modèle $T - P$ peut s'appliquer à tous les types d'équation d'état, en particulier à ceux qui traitent de manière consistante les contributions électronique et nucléaire³.

Un autre modèle de mélange d'équation d'état a été proposé dans le cadre de l'atome moyen 3.1.1. Celui-ci s'intéresse *uniquement à la contribution électronique* et remplace la condition (200) par l'égalité des densités électroniques libres, c.-à-d.

$$(212) \quad n_\ell(a)|_{T, \rho_\ell} = n_e, \forall \ell.$$

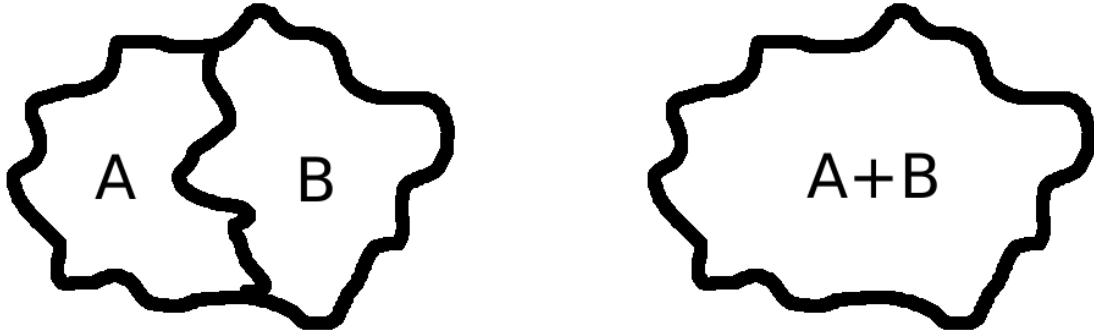
Dans la mesure où la densité $n_\ell(a)|_{T, \rho_\ell}$ est entièrement déterminée par le potentiel chimique⁴, ce modèle correspond alors à l'égalité des potentiels chimiques des différentes espèces présentes dans le milieu. Le choix de ce modèle est basé sur le fait qu'au sein du mélange, les atomes des différentes espèces échangent des électrons si bien que le potentiel thermodynamique s'égalisant est le multiplicateur de LAGRANGE associé au nombre d'électrons, en l'occurrence le potentiel chimique [34].

Dans le cadre des théories sans orbitale locales, c.-à-d. sans correction de gradients, la pression électronique est également entièrement déterminée par la densité électronique sur la sphère de WIGNER-SEITZ, comme l'a montré l'équation (74). Dès lors, le modèle isotherme iso-densité électronique ($T - n_e$) est une application du modèle $T - P$ au fluide électronique. Nous soulignons ici que la *seule contribution électronique* est ici traitée! Il est également important de noter que, contrairement au modèle $T - P$, les densités partielles fournies par le modèle $T - n_e$ sont fictives et ne représentent pas le volume occupé par chacun des éléments.

De manière schématique, les deux modèles de mélange sont résumés sur les figures 35.

3. Nous signifions ici que les quantités sont calculées pour le plasma et non pour une composante indépendamment de l'autre.

4. L'électroneutralité étant imposée en bord de la sphère de WIGNER-SEITZ, le principe variationnel (22) impose qu'il existe une relation univoque entre le potentiel chimique et la « densité d'électrons libres ».



(a) Isotherme isobare : mélange hétérogène

(b) Isotherme iso-densité électronique : mélange intime

Figure 35 - Représentation schématique d'une particule de fluide dans les deux modèles de mélange d'équations d'état.

7.2 Mélange D-Cu par l'atome moyen

Nous avons, à titre prospectif, appliqué les deux lois de mélange à notre couple D-Cu pour une température de 100 eV et une densité totale de 50 g cm^{-3} . Nous avons utilisé une fonctionnelle de type TFPZ. Dans la mesure où la fonctionnelle était locale, le modèle $T - n_e$ a été traduit en terme de pression électronique.

7.2.1 Algorithme de convergence des pressions

Afin d'assurer la vérification conjointe des lois (200) et (201), un algorithme récursif est nécessaire. Celui-ci a été donné par MORE [101] dans le cadre du modèle $T - n_e$ et nous le reproduisons ici :

- initialisation des densités partielles et moyenne : $\rho_\ell \leftarrow \rho$ et $\rho_m \leftarrow 0.99 \rho$;
- convergence de la densité $|\rho - \rho_m| < 10^{-6}$ selon :
 - homothétie des densités partielles : $\rho_\ell \leftarrow \rho_\ell \frac{\rho}{\rho_m}$;
 - calcul de la pression moyenne : $P_m \leftarrow \frac{1}{n} \sum_{\ell=1}^n P_\ell(T, \rho_\ell)$;
 - convergence des pressions partielles vers la pression moyenne : $|P_\ell(T, \rho_\ell) - P_m| < 10^{-6}$ par une méthode de bisection. Nous utilisons le fait que la pression est une fonction croissante de la densité du matériau ;
 - calcul de la nouvelle densité moyenne : $\rho_m \leftarrow \frac{1}{\sum_\ell x_\ell A_\ell} \sum_\ell \frac{x_\ell A_\ell}{\rho_\ell}$

Dans la mesure où l'atome moyen ne fournit qu'une contribution électronique, il est nécessaire d'ajouter une contribution nucléaire ou *ionique* aux grandeurs thermodynamiques pour obtenir leur valeur totale. Pour les deux modèles, les contributions cinétiques des noyaux⁵ ont été ajoutées aux grandeurs électroniques. Cependant, il est

5. En d'autres termes un gaz parfait...

important de noter que ces contributions sont différentes dans les deux modèles. En effet, les pressions totales P s'écrivent respectivement :

– dans le modèle $T - P$,

$$(213) \quad P = P_\ell(T, \rho_\ell) = P_\ell^e(T, \rho_\ell) + \frac{\rho_\ell}{A_\ell} \mathcal{N}_a kT, \forall \ell$$

où $P_\ell^e(T, \rho_\ell)$ est la pression AAM et \mathcal{N}_a le nombre d'AVOGADRO ;

– dans le modèle $T - n_e$,

$$(214) \quad P = P_\ell^e(T, \rho_\ell) + \frac{\rho}{\sum_\ell x_\ell A_\ell} \mathcal{N}_a kT, \forall \ell.$$

7.2.2 Comparaison des deux modèles de mélange

Les résultats de pression et d'énergie sont donnés dans le tableau 20. Nous rappelons que $x_D = 0,9$ et $x_{Cu} = 0,1$.

	$T - P$		$T - n_e$	
	D	Cu	D	Cu
ρ_ℓ (g cm ⁻³)	20	87	25,9	67,8
P_ℓ^e (GPa)	93450	176597	125675	125675
P_ℓ (GPa)	189817	189817	250625	135969
P (GPa)	189817		184835	
E_ℓ^e (eV)	104	-53482	107	-53484
$E - \frac{3}{2}kT$ (eV)	-5254		-5252	

Tableau 20 - Comparaison des deux modèles de mélange sur l'atome moyen pour un plasma D-Cu. Les densités partielles sont totalement différentes mais les pressions et énergies sont très proches.

Les pressions et énergies de mélange sont en remarquable accord, les pressions obtenues par les deux modèles ne diffèrent que de 2,7% et les énergies de 0,1%. Par contre, les densités partielles sont, elles, très différentes. Remarquons que l'énergie est essentiellement dominée par le cuivre du fait de la différence de charge avec le deutérium, le potentiel coulombien induisant une importante énergie cinétique électronique et d'interaction entre électrons & noyaux⁶.

En terme d'interprétation, ces résultats suggèrent que les pressions et les énergies d'un mélange intime ou d'un mélange hétérogène de D et Cu sont pratiquement équivalentes.

6. Celle-ci est proche d'un gaz de fermions dégénérés.

7.3 Mélange D-Cu par dynamique moléculaire sans orbitale

7.3.1 Paramètres de simulation et relaxation

La simulation du mélange comportait 500 particules, 450 atomes de deutérium et 50 atomes de cuivre correspondant à une fraction molaire de cuivre de 10%. Nous avons choisi un nombre de particule élevé pour de la dynamique moléculaire sans orbitale afin d'obtenir une statistique suffisante sur la faible fraction de cuivre.

L'un des problèmes majeurs dans la détermination des paramètres de simulation provient des caractères opposés des deux constituants : cinétique pour D et fortement couplé pour Cu. Celui-ci peut être mis en lumière à travers l'ionisation fournie par le modèle AAM, définition (75), reproduite dans le tableau 21.

En supposant que ces ionisations soient effectivement celles du mélange, les paramètres de couplage des plasmas sont respectivement $\Gamma_D = 0,5$ et $\Gamma_{Cu} = 22,7$. Le deutérium impose ici un pas de temps de simulation très faible. Nous avons choisi d'évaluer ce pas de temps par comparaison à l'OCP en utilisant la formule développée par BERNU & VIEILLEFOSSE [60] pour le pas de temps en fonction de la constante de couplage⁷, équation (215),

$$(215) \quad \Delta t = \frac{\sqrt{\Gamma}}{40\pi} T_p = \frac{1}{20} \frac{a\sqrt{M}}{\sqrt{3kT}}.$$

Les valeurs obtenues par cette formule sont résumées au sein du tableau 21.

	D	Cu
Z_f^*	0,9	11,2
T_p^* (u.a)	79,6	203,3
Δt (u.a)	0,43	7,7

Tableau 21 - Ionisations de D et Cu par l'atome moyen avec un modèle de mélange isotherme isobare. Les paramètres de simulations sont calculés à partir d'un OCP équivalent.

Si le temps de relaxation du Cu au sein du mélange est de l'ordre de T_p^* , plusieurs milliers de pas de temps sont nécessaires pour obtenir une statistique correcte.

Afin de limiter le temps de relaxation, nous avons choisi de débiter la simulation par une structure désordonnée plutôt que par une structure cristalline. Pour ce faire, nous avons simulé un OCP à deux espèces, le BIM [102], à la température de 100 eV et la

7. Le pas de temps correspond à un quarantième de la distance moyenne entre les noyaux, $2a$, divisée par la vitesse thermique quadratique moyenne des noyaux.

densité de 50 g cm^{-3} avec les états de charge respectifs donnés dans le tableau 21. Cette simulation nous a également permis de vérifier le critère de choix du pas de temps à travers la conservation de l'énergie.

Les noyaux de D et Cu ont été propagés durant 47000 pas de temps. Chaque minimisation électronique a nécessité environ 10 s sur 100 processeurs du cluster argent du Centre de Calcul Recherche et Technologie (processeurs Itanium II cadencés à 1,6 GHz).

Afin de vérifier la loi de mélange, nous avons produit les équations d'état du D et du Cu dans un domaine de densité restreint : 15, 20 et 25 g cm^{-3} pour D, et, 60, 70, 80 et 90 g cm^{-3} pour Cu le long de l'isotherme à 100 eV.

7.3.2 Résultats

Dans ce paragraphe, la pression cinétique des noyaux est notée P_i à la fois pour les corps purs et les mélanges. La simulation du mélange aboutit à une pression totale $P = 195151 \text{ GPa} \pm 288 \text{ GPa}$, soit une pression d'« excès » $P - P_i = 135992 \text{ GPa} \pm 288 \text{ GPa}$.

Les résultats de pression sur les corps purs sont présentés sur la figure 36.

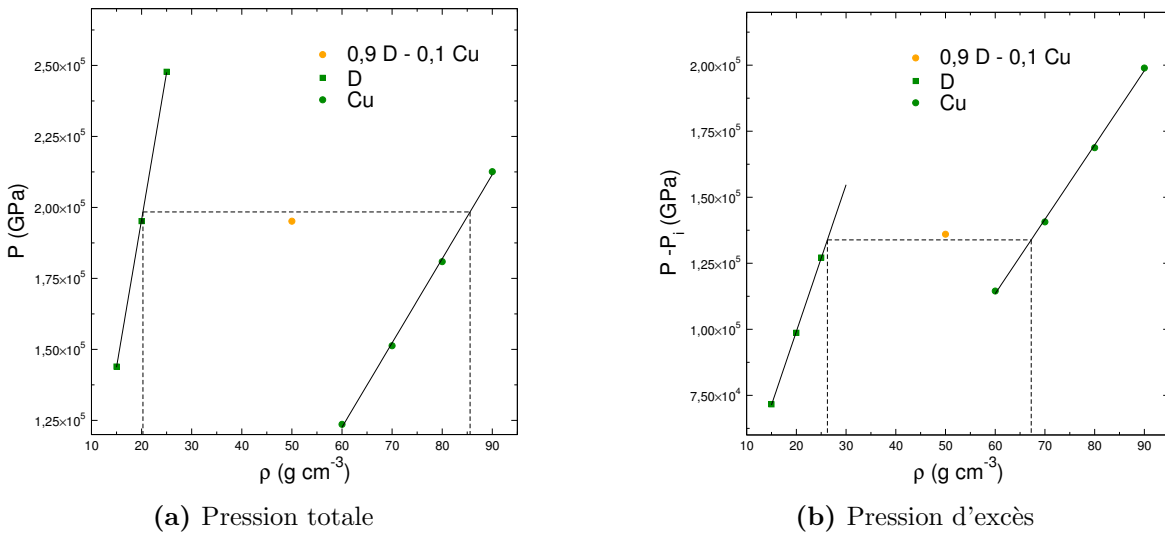


Figure 36 - Pressions totales et d'excès des corps purs D et Cu, et, du mélange à partir des simulations OFMD. Le trait en pointillé présente l'application des lois de mélange aux équations d'état des corps purs obtenues par OFMD. Quel que soit le modèle de mélange utilisé, le mélange des pressions est en très bon accord avec la pression du mélange.

Les équations d'états pour les corps purs ont été obtenues par ajustement linéaire sur les points de simulation et conduisent aux équations :

– pour la pression totale :

$$(216) \quad \begin{cases} P^{Cu} = 2966,1\rho - 55365,5 \\ P^D = 10381,7\rho - 11997,0; \end{cases}$$

– pour le pression d'excès :

$$(217) \quad \begin{cases} P^{Cu} - P_i^{Cu} = 2814,2\rho - 55358,0 \\ P^D - P_i^D = 5557,1\rho - 11991,3. \end{cases}$$

Les pressions sont, dans les équations (216) et (217), exprimées en GPa et les densités en g cm^{-3} . Ces ajustements conduisent à une erreur sur la pression inférieure à 1%. Ces deux équations ont été utilisés dans l'algorithme de mélange, §7.2.1, pour déterminer la pression du mélange dans les modèles $T - P$ et $T - n_e$. Il est important de noter que nous avons fait le choix dans le modèle « isobare iso-densité électronique » d'appliquer l'algorithme sur la pression d'excès mais qu'elle ne représente *pas* la contribution électronique. Les solutions des deux modèles sont représentées par les tirets sur la figure 36 et donnés dans le tableau 22.

	$T - P$	$T - n_e$	Simulation du mélange
ρ_D (g cm^{-3})	20,3	25,3	
ρ_{Cu} (g cm^{-3})	85,6	67,2	
P (GPa)	198403	-	195151
$P - P_i$ (GPa)	-	133860	135992

Tableau 22 - Applications des modèles de mélange aux équations d'états obtenues par simulation OFMD.

Le modèle $T - P$ conduit à une erreur sur la pression totale de 1,7% et le modèle $T - n_e$ à une erreur de 1,6% sur la pression d'excès. Compte tenu des erreurs liées aux ajustements, l'accord dans les deux modèles est remarquable. La simulation ne permet pas de discriminer les deux approches sur le critère de la pression.

La seconde prescription des modèles concerne la somme pondérée des énergies par atome, équation (207). Quelque soit le modèle utilisé, la contribution cinétique des noyaux est identique ($3/2N_i kT$) et n'intervient pas dans la composition des énergies. Fort de la connaissance des densités partielles dans les deux modèles, tableau 22, nous avons effectué les simulations des corps purs aux densités considérées en utilisant les potentiels régularisés du mélange. En d'autres termes, les pseudo-potentiels des simulations sont identiques et ne dépendent pas des conditions thermodynamiques. L'avantage de cette démarche est de ne pas imposer de loi de mélange quant à la correction de l'énergie, §3.4.3. Les résultats sont présentés dans le tableau 23.

L'accord sur les énergies est encore meilleur que sur les pressions dans la mesure où l'erreur par rapport à la simulation est inférieure à 0,1%.

Simulation du mélange	$x_D E_D + x_{Cu} E_{Cu}$	
	$T - P$	$T - n_e$
-3080 eV	-3082 eV	-3077 eV

Tableau 23 - Comparaison des énergies par atome non corrigées de la simulation directe du mélange et de la loi de mélange. L'accord est excellent pour les deux lois.

Enfin, dans une optique d'utilisation des lois dans un code d'hydrodynamique⁸, il est intéressant de noter l'accord entre les densités partielles fournies par l'atome moyen, tableau 20, et celle obtenues par l'ajustement des simulations de corps purs, tableau 22. Celles-ci sont résumées dans le tableau 24.

	$T - P$		$T - n_e$	
	AAM	Simulation	AAM	Simulation
ρ_D	20,0	20,3	25,9	25,3
ρ_P	87,1	85,6	67,8	67,2

Tableau 24 - Densités partielles fournies par l'atome moyen et par simulation des corps purs. L'atome moyen reproduit les densités partielles provenant de la simulation directe.

L'atome moyen conduit à une erreur sur les densités partielles inférieure à 2,4%.

7.3.3 Conclusion sur les mélanges d'équations d'état et sur l'influence de l'élément lourd

L'étude menée sur le mélange D-Cu dans des conditions extrêmes en terme de température et de densité semble confirmer la performance des modèles de mélange d'équation d'état mais ne peut discriminer les modèles $T - P$ et $T - n_e$. Dans les deux modèles, l'application des lois de mélange à l'atome moyen permet de déterminer avec une excellente précision les densités partielles, densités partielles qui peuvent être utilisées dans des tables d'équation d'état.

En outre, la vérification de la loi sur la somme des énergies par atome non corrigées, équation (207), ouvre la voie à la correction de l'énergie des mélanges. En effet, l'énergie des corps purs peut être corrigée de la régularisation par l'atome moyen selon l'équation

8. C'est-à-dire qu'il faut une recette rapide !

(140). L'application de cette correction à l'équation (207) conduit à

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\ell} x_{\ell} E_{\ell} \\
 (218) \quad &= \sum_{\ell} x_{\ell} \left(E_{\ell}^{nc} + E_{\ell}^{AAM} - E_{\ell}^{nc,AAM} \right) \\
 &= E^{nc} + \sum_{\ell} x_{\ell} \left(E_{\ell}^{AAM} - E_{\ell}^{nc,AAM} \right).
 \end{aligned}$$

où E est l'énergie du mélange et E^{nc} est l'énergie du mélange obtenue par simulation. La correction de l'énergie du mélange n'est autre que la loi de mélange appliquée aux corrections d'énergie des corps purs.

Terminons ce paragraphe sur une remarque concernant l'impact du cuivre et qui fera écho à des résultats sur la résistivité. Bien que celui-ci soit présent sous forme de trace, son influence sur les propriétés du système est colossale. À titre d'illustration, la figure 37 présente l'évolution de la pression d'excès ou totale en fonction du titre molaire de cuivre. Les calculs ont été effectués par l'atome moyen, §7.2, avec une loi de mélange $T - n_e$. La densité du matériau est maintenue constante à 50 g cm^{-3} , l'évolution du titre de cuivre revient donc à substituer des atomes de cuivre aux atomes de deutérium. L'introduction d'à peine 2% de cuivre conduit à une diminution de la pression d'environ

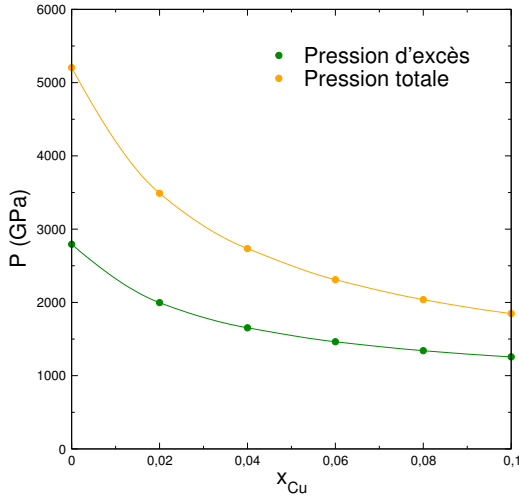


Figure 37 - Évolution des pressions d'excès et totale en fonction du titre de cuivre. Les calculs sont effectués dans un modèle AAM $T - n_e$, la densité totale du matériau étant maintenue constante à 50 g cm^{-3} .

47%. La raison de cet effet est double :

- la pression cinétique est inversement proportionnelle à $\sum x_{\ell} A_{\ell}$. En tenant compte de la différence de masse et du fait que la densité du matériau est maintenue constante, le remplacement de 2% de deutérium par du cuivre conduit à une réduction de la pression cinétique de 48% ;

- le potentiel chimique du cuivre, du fait de sa charge, est beaucoup plus élevé en valeur absolue que celui du deutérium. L'égalité des potentiels chimiques entraîne une diminution de celui-ci par rapport à celui du deutérium pur. Ceci explique la baisse de la pression d'excès.

7.4 Qu'en est-il des coefficients de transport ?

L'un des atouts de la dynamique moléculaire quantique ou sans orbitale est de pouvoir calculer les coefficients de transport, tels que la conductivité électrique ou la viscosité, sans approximation sur le mariage des corps purs. Nous proposons dans ce paragraphe d'aborder le mélange de coefficients de transport ou de leur inverse dans le cas de notre étude D-Cu.

7.4.1 Sur la résistivité du mélange

Mélanger les résistivités ou les conductivités ?

Comme nous l'avons indiqué lors de la dérivation de la résistivité au paragraphe 6.2.1, le formalisme de ZIMAN couplé à l'approximation de BORN permet de déterminer la résistivité d'un mélange sans approximation, dans la mesure où celle-ci est entièrement déterminée par le potentiel chimique et le potentiel total.

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux résistivités $R_{(193)}$ des corps purs, D et Cu, pour les densités partielles fournies par les deux lois de mélange d'équations d'état. Celles-ci sont reportées au sein du tableau 25.

Loi de mélange	$R_{(193)}^D$	$R_{(193)}^{Cu}$
	(μΩ cm)	
$T - P$	4, 5	74, 2
$T - n_e$	4, 1	89, 9

Tableau 25 - Résistivités des corps purs, D et Cu, aux densités partielles fournies par les deux lois de mélange d'équations d'état.

L'asymétrie des deux corps en terme de numéro atomique se traduit au niveau des résistivités. Le potentiel diffuseur du cuivre est beaucoup plus important que celui du deutérium et induit donc une résistivité plus élevée.

La simulation directe du mélange conduit à une résistivité $R_{(193)}$ de 68,7 μΩ cm. Au vue des fractions molaires, ce résultat est surprenant. Bien que le cuivre ne représente que 10% des atomes présents au sein du plasma, sa contribution à la résistivité semble être primordiale.

Deux lois, provenant de l'échelle macroscopique, sont couramment utilisées pour déterminer la résistivité d'un mélange :

- l'association de résistances en série : considérons deux cylindres de section S , de longueur respective l_1 et l_2 et de résistivité R_1 et R_2 , mis bout à bout. La résistivité totale est donnée par

$$(219) \quad \frac{l_1 + l_2}{S} R = \frac{l_1}{S} R_1 + \frac{l_2}{S} R_2 \Rightarrow R = \frac{V_1}{V} R_1 + \frac{V_2}{V} R_2,$$

où $\frac{V_1}{V}$ et $\frac{V_2}{V}$ sont les fractions volumiques occupées par chacun des corps ;

- l'association de résistances en parallèle : les cylindres ont, maintenant, la même longueur l , des sections différentes S_1 et S_2 , et, sont juxtaposés. La conductivité totale s'exprime alors par

$$(220) \quad \frac{S_1 + S_2}{l} \sigma = \frac{S_1}{l} \sigma_1 + \frac{S_2}{l} \sigma_2 \Rightarrow \sigma = \frac{V_1}{V} \sigma_1 + \frac{V_2}{V} \sigma_2.$$

Ces deux exemples permettent de comprendre une subtilité quant à la contribution de chacun des corps. La résistivité totale est déterminée à la fois par la résistivité de chaque élément mais également par la fraction *volumique* occupée par chacun et non sa fraction molaire. Ainsi, malgré la faible concentration en cuivre, la fraction volumique⁹ occupée par ce corps est du même ordre que celle occupée par le deutérium. Nous avons reporté, dans le tableau 26, les fractions volumiques obtenues par les deux modèles de mélange d'équations d'état.

	D	Cu
$T - P$	0,544	0,456
$T - n_e$	0,436	0,564

Tableau 26 - Fractions volumiques du deutérium et du cuivre provenant des lois de mélange d'équations d'état.

Le couplage de la dynamique moléculaire sans orbitale et des lois de mélange d'équations d'état donne accès aux paramètres de mélange de résistivité selon les visions (219) et (220). Les résistivités obtenues avec la définition (193) sont reportées dans le tableau 27.

La vision série de l'association de résistances privilégie le matériau le moins conducteur, les électrons n'ayant qu'un seul canal « bouché » par le milieu le plus résistif. A l'inverse, la vision parallèle donne plus d'importance au matériau conducteur, les électrons court-circuitant le milieu résistif. Cette appréciation qualitative est corroborée par les résultats du tableau 27. La vision parallèle favorise le deutérium conducteur au détriment du cuivre plus résistif. Du point de vue quantitatif, les valeurs de résistivités sont

9. Les fractions volumiques sont évaluées à partir de la conservation du volume dans les lois de mélange, équation (201), bien que pour le modèle $T - n_e$, ces volumes partiels ne sont censés être que des intermédiaires de calcul.

	Résistances en série (219)	Résistances en parallèle (220)
$T - P$	36,3	7,9
$T - n_e$	52,6	8,5

Tableau 27 - Mélange de résistivités de corps purs. Les fractions volumiques et les résistivités sont obtenues aux mêmes densités partielles.

assez éloignées de celle provenant de la simulation directe du mélange. La loi $T - n_e$ donne le meilleur résultat avec une erreur de 23%.

Développement de la résistivité Ziman pour deux corps

Soient deux corps a et b . Chaque corps est représenté par un potentiel d'interaction total noté respectivement V^a et V^b . n_e est la densité électronique libre du mélange et n_i la densité de noyaux totale. D'après l'équation (183), la résistivité totale est proportionnelle à

$$(221) \quad \begin{aligned} R &\propto \frac{n_i}{n_e^2} \int d\mathbf{g} |\mathcal{F}V^a(\mathbf{g}) + \mathcal{F}V^b(\mathbf{g})|^2 \\ &\propto \frac{n_i}{n_e^2} \int d\mathbf{g} \left[|\mathcal{F}V^a(\mathbf{g})|^2 + |\mathcal{F}V^b(\mathbf{g})|^2 + 2\Re(\mathcal{F}V^a(\mathbf{g})\mathcal{F}V^b(\mathbf{g})) \right]. \end{aligned}$$

Jusqu'à présent, aucune approximation n'est faite¹⁰. Intéressons nous à la loi de mélange $T - n_e$. Dans ce modèle, la densité d'électrons libres n_e est identique dans le mélange et dans chacun des corps purs. Supposons que le potentiel $\mathcal{F}V^a(\mathbf{g})$ soit correctement reproduit pour chaque corps pur à la densité partielle considérée, celui-ci étant alors noté $\mathcal{F}V_p^a(\mathbf{g})$. En négligeant les termes croisés, la résistivité du mélange (221) devient proportionnelle à

$$(222) \quad R \propto \frac{n_i}{n_e^2} \int d\mathbf{g} \left[|\mathcal{F}V_p^a(\mathbf{g})|^2 + |\mathcal{F}V_p^b(\mathbf{g})|^2 \right].$$

En se rappelant que, pour chaque corps pur¹¹,

$$(223) \quad R^a \propto \frac{n_i^a}{n_e^2} \int d\mathbf{g} \left[|\mathcal{F}V_p^a(\mathbf{g})|^2 \right],$$

la résistivité totale peut s'exprimer en fonction des résistivités partielles selon

$$(224) \quad R = \frac{n_i}{n_i^a} R^a + \frac{n_i}{n_i^b} R^b.$$

10. En réalité, puisque les électrons ne sont décrits que par une densité locale unique, la scission entre les espèces a et b est arbitraire.

11. n_i et n_i^a sont deux densités de noyaux différentes puisque la première prend en compte la densité de particules totale des deux espèces dans le mélange alors que la seconde est la densité de particules de l'espèce a à la densité partielle considérée.

Or, $\frac{n_i}{n_i^a}$ n'est autre que la fraction volumique pour la loi de mélange considérée. Dès lors, la loi de mélange sur la résistivité peut s'écrire

$$(225) \quad R = v^a R^a + v^b R^b,$$

où v^a et v^b sont les fractions volumiques données par la loi de mélange $T - n_e$.

Dans le chapitre 7.4.1, nous avons appliqué cette prescription pour une résistivité calculée avec le potentiel chimique total, équation (193). Celui-ci n'impose pas l'égalité des densités électroniques libres. L'égalité des n_e des corps purs est valide pour la formule (196) de la résistivité qui utilise le potentiel chimique d'« excès ». L'évaluation des résistivités avec l'équation (196) est donnée au sein du tableau 28.

	D Cu		D-Cu Simulation	D+Cu Mélange (225)
$R \text{ (}\mu\Omega \text{ cm)}$	4	168	99	97

Tableau 28 - Résistivités partielles et de mélange obtenues par les grandeurs d'excès.

L'utilisation couplée de la loi de mélange $T - n_e$ et de l'association des résistivités (225) conduit à un accord excellent avec la simulation. Notons que cet accord est essentiellement dû au cuivre dans la mesure où sa contribution s'élève à $95 \mu\Omega \text{ cm}$.

7.4.2 Propriétés statiques et dynamiques

Fonction de distribution de paire

Comme dans les sections précédentes, nous nous intéressons ici à la possibilité de déterminer un système classique équivalent à notre système d'étude en terme de propriétés structurales et dynamiques. Le prolongement de l'OCP aux systèmes à deux constituants est appelé *Binary Ionic Mixture* [102]. Le BIM, comme l'OCP, est basé sur la connaissance des états de charge des espèces en présence. L'idée est, une nouvelle fois, d'utiliser les ionisations fournies par l'atome moyen (75) *dans le cadre du modèle de mélange* pour simuler le BIM dans les conditions thermodynamiques de calcul, c.-à-d. 100 eV et 50 g cm^{-3} . Les états de charge, fournis par le modèle $T - P$, sont donnés dans le tableau 29.

	D	Cu
Z^*	0,89	11,2

Tableau 29 - États de charge fournis par la loi isotherme isobare pour le mélange D-Cu à 100 eV et 50 g cm^{-3} .

Les caractéristiques de simulation sont identiques à celle du calcul de dynamique moléculaire sans orbitale, §7.3.1.

Dans un premier temps, nous avons comparé les fonctions de distribution de paire partielles (§5.1.1) fournies par le BIM et par la dynamique moléculaire sans orbitale, compte tenu de l'excellent accord qui avait été obtenu sur les corps purs, §5.2.1. Les résultats sont représentés sur la figure 38.

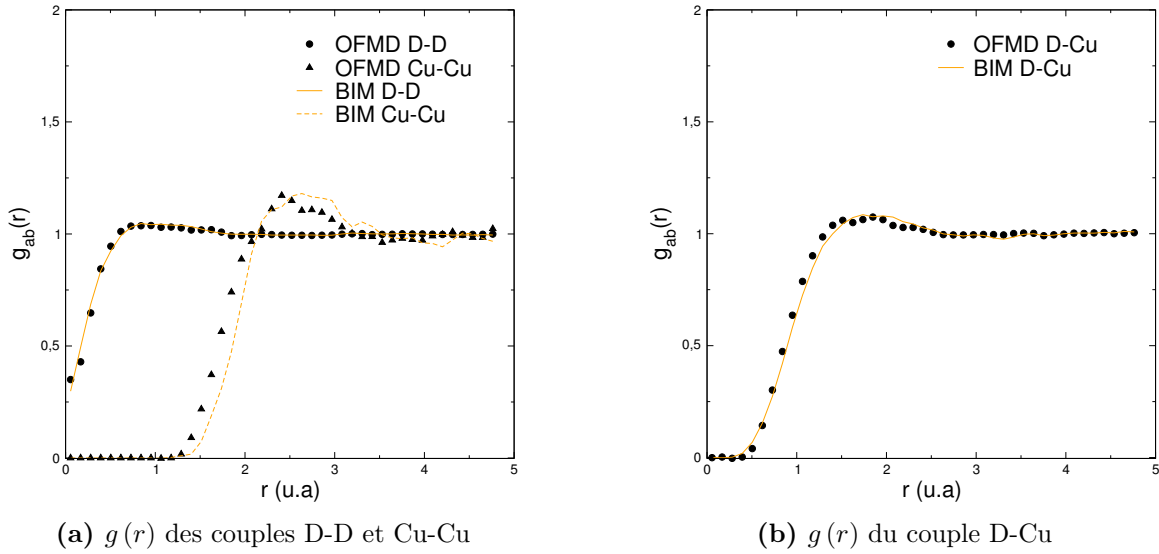


Figure 38 - Comparaison des fonctions de distribution de paire partielles des simulations OFMD et BIM.

De nouveau, l'accord entre les deux simulations est très correct. Les fonctions de distribution de paire du deutérium OFMD et BIM sont pratiquement identiques, tout comme celle pour les éléments croisés. Le BIM semble indiquer plus de structure que la simulation par OFMD sur le cuivre. Cependant, les simulations ne comportant que cinquante particules de cuivre, les fluctuations et les incertitudes sur cette fonction sont plus élevées que pour les autres fonctions de distribution de paire. Remarquons que les structures des deux corps exposent clairement la différence des comportements, cinétique pour le deutérium et couplé pour le cuivre.

Viscosité

Par simulation directe, l'approche sans orbitale donne accès à la viscosité du mélange à travers l'autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique, équation (162). À cause du caractère cinétique du deutérium, la simulation est limitée par le faible pas de temps si bien que l'évaluation de cette grandeur est particulièrement ardue pour le mélange. Afin de limiter le comportement erratique dû au manque de statistique de la « queue » du signal $\eta(t)$, nous l'avons remplacée par une fonction exponentielle

décroissante ajustée sur les valeurs de $\eta(t)$. Le signal total est ainsi défini par morceaux. La technique est explicite sur la figure 39. Notons que le calcul de l'autocorrélation a été effectué sur cinq blocs de 9400 pas de temps chacun.

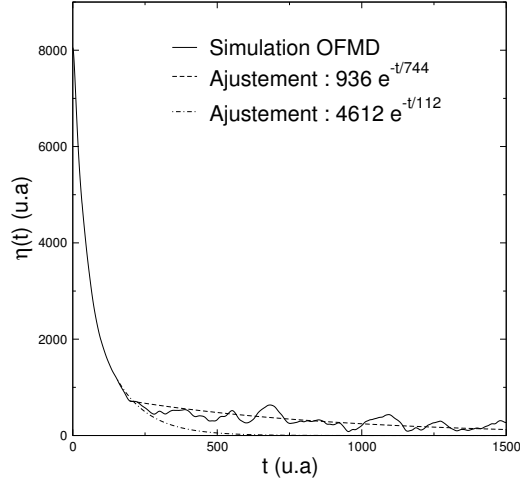


Figure 39 - Autocorrélation du tenseur des contraintes microscopique pour le mélange D & Cu à 100 eV et 50 g cm⁻³. Deux ajustements exponentiels sont proposés pour atténuer les fluctuations liées au manque de statistique.

Nous avons utilisé les deux ajustements pour calculer l'intégrale de $\eta(t)$, menant à deux viscosités différentes : 0,13 Pa.s pour l'ajustement avec la décroissance la plus rapide et 0,24 Pa.s pour le second. Ces deux valeurs donnent une idée de l'erreur effectuée sur l'évaluation de la viscosité.

De manière similaire, la viscosité des corps purs a été calculée grâce à la simulation OFMD. Nous avons utilisé les conditions thermodynamiques fournies par le mélange $T-P$ mais, compte tenu des erreurs et de la faible variation des viscosités sur la gamme de densité du tableau 24, les conclusions suivantes restent qualitativement valables. Dans ce régime, les viscosités du deutérium et du cuivre sont respectivement de 0,28 Pa.s et 0,067 Pa.s. La viscosité élevée du deutérium provient de son caractère cinétique qui domine au sein du tenseur des contraintes microscopique à travers le terme $\sum_{\ell} M_{\ell} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^{\mu} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^{\nu}$ alors que le régime du cuivre correspond à un régime où les effets potentiels sont importants et compensent les effets cinétiques. L'OCP peut donner un meilleur aperçu de cette assertion. L'unité de viscosité de l'OCP est donnée par

$$(226) \quad \eta_0 = \rho M a^2 \omega_p,$$

où ρ est la densité du matériau. En utilisant les états de charge du tableau 29, les viscosités réduites du deutérium et du cuivre deviennent respectivement 5,9 et 0,08. Le cuivre OCP se trouve pratiquement au minimum de viscosité.

La comparaison de la viscosité du mélange et des corps purs indique que cette grandeur est dominée par le comportement du deutérium. De manière plus quantitative —

en gardant à l'esprit l'incertitude sur la viscosité du mélange — nous nous proposons de comparer le résultat de la simulation avec une loi de mélange de viscosité provenant des milieux composites et utilisée par BASTEA [6] pour le BIM. Dans ce modèle, la viscosité du mélange η_m est donnée en fonction des viscosités de corps purs η_ℓ et des fractions volumiques v_ℓ par

$$(227) \quad \sum_{\ell} v_{\ell} \frac{\eta_{\ell} - \eta_m}{\eta_{\ell} + \frac{3}{2}\eta_m} = 0.$$

Les viscosités des corps purs précédemment citées et les fractions volumiques fournies par la loi $T - P$, tableau 26, conduisent à $\eta_m = 0,16$ Pa s en bon accord avec la viscosité du mélange obtenue par simulation.

De manière similaire à l'association de résistances, la loi (227) correspond à un régime intermédiaire entre le couplage en « série » ou en « parallèle » de matériaux visqueux. Dans la mesure où l'un des éléments domine la viscosité, en l'occurrence le deutérium, l'association « série » des viscosités apporte également un résultat en bon accord avec la simulation directe $\eta_m = v_D \eta_D + v_{Cu} \eta_{Cu} = 0,18$ Pa s.

L'utilisation des données fournies par la loi de mélange d'équation d'état $T - P$ permet de retrouver une grandeur de mélange pour laquelle cette loi n'a pas été élaborée. Cependant, il est intéressant de remarquer que les considérations physiques sous-jacentes au modèle $T - P$ et à l'équation du milieu effectif, équation (227), sont similaires. Toutes les deux sont basées sur la vision de deux éléments mélangés de manière hétérogène comme l'indiquait le schéma 35 [103] alors que notre mélange de deutérium et de cuivre est un mélange intime.

7.5 Conclusion

L'utilisation du code OFMD a permis de vérifier sans approximation les lois de mélange $T - P$ et $T - n_e$. Dans l'exemple choisi d'un mélange dissymétrique de D et Cu, la simulation n'a pas pu discriminer les deux approches, celles-ci donnant d'excellents résultats. Le mélange de coefficients de transport a également été abordé. En ce qui concerne la résistivité, la somme pondérée des résistivités est mieux adaptée à la description du mélange contrairement à celle des conductivités, dans la mesure où elle favorise l'élément le plus résistif. Une conclusion similaire est apportée relativement à la viscosité. Enfin, l'utilisation des ionisations partielles fournies par l'atome moyen a permis de mettre en lumière l'excellent accord entre les simulations sans orbitale et le gaz coulombien au niveau des propriétés structurales.

Un premier pas vers d'autres échelles

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité d'études portant sur les propriétés microscopiques des plasmas denses. Ce domaine fait la jonction entre des communautés qui utilisent deux langages différents : celle des plasmas chauds dont les outils sont essentiellement les théories cinétiques et les simulations par dynamique moléculaire classique, et, celle de la matière condensée, de l'état solide, qui utilise les concepts de bandes, moment cristallin ou densités d'état.

La dynamique moléculaire sans orbitale, tout comme celle quantique, tente de faire le pont entre ces deux visions. Afin de pouvoir étudier des états thermodynamiques inaccessibles par la dynamique moléculaire quantique, elle délaisse les états électroniques pour décrire les grandeurs uniquement en terme de la densité électronique, réduisant la complexité du problème et ainsi le temps de calcul des simulations. Elle permet, en outre, de valider les paramètres qui sont à la base de simulations de plus grande envergure, paramètres tels que l'ionisation.

Grâce à la parallélisation efficace de notre code calcul, nous avons été en mesure de répondre à un certain nombre d'interrogations concernant :

- le domaine de validité de l'approche sans orbitale. Les calculs quantiques et semi-classiques sur le bore ont permis de mettre en lumière la densité minimale à partir de laquelle l'approche sans orbitale offrait des résultats corrects en terme de pression et ouvrait la voie à l'étude de grandeurs actuellement inaccessibles aux calculs quantiques ;
- la représentativité de systèmes classiques comme l'OCP ou l'YOCP. Nous avons, en particulier, montré l'adéquation entre les simulations OCP et sans orbitale à condition de choisir correctement l'état de charge ;
- l'évaluation des coefficients de transport dans des régions extrêmes du diagramme thermodynamique. Le couplage du formalisme de ZIMAN et de la dynamique moléculaire donne les bons ordres de grandeurs mais semble incapable de reproduire les résultats des calculs quantiques notamment lors de la cristallisation du bore à haute densité ;

- la validité de lois de mélange d'équations d'état, y compris pour les mélanges asymétriques à tous les points de vue. La simulation directe du mélange dissymétrique de deutérium et de cuivre n'a pas permis de discriminer les différents modèles, les deux étudiés apportant des résultats excellents.

Vers un espace totalement réel Bien que la dynamique moléculaire sans orbitale soit performante, elle reste inexorablement limitée par l'utilisation des FFT pour la résolution de l'équation de POISSON. Un développement futur pourrait consister à traiter toutes les grandeurs en espace réel par un schéma de différences finies, la détermination du potentiel de HARTREE pouvant en effet s'écrire sous la forme d'un principe variationnel. Dès lors, un unique principe variationnel couplant l'équation de POISSON et la fonctionnelle cinétique & entropique gouvernerait la détermination de la densité électronique.

Vers une conductivité dépendant de la fréquence L'une des limitations des approches sans orbitale est leur difficulté à fournir les propriétés optiques de la matière. L'absence d'états monoélectroniques ne permet pas de concevoir, comme dans le formalisme KUBO - GREENWOOD, celles-ci en terme de transitions entre niveaux. L'application du formalisme de ZIMAN constitue une première étape dans l'obtention de la conductivité mais reste limité aux phénomènes statiques. Afin d'accéder aux propriétés dynamiques, la solution pourrait résider dans la simulation explicitement dépendante du temps. L'équation d'évolution temporelle de la densité s'apparente aux équations de l'hydrodynamique quantique où l'état quantique, quantité complexe, est décomposé en un module et une phase, l'équation de SCHRÖDINGER se traduisant par deux équations temporelles couplant module et phase [104]. Dans sa version DFT sans orbitale, la densité évolue avec un hamiltonien effectif qui s'exprime par la dérivée fonctionnelle de la fonctionnelle d'énergie libre [105]. Une fois la relaxation de la densité calculée, celle-ci peut être utilisée pour évaluer la transformée de FOURIER du moment dipolaire qui est relié aux propriétés optiques [68].

Vers une description hybride quantique et sans orbitale La DFT sans orbitale est bien adaptée à la description d'une composante « libre » du fluide électronique mais peine à reproduire correctement la partie « liée » du fait des oscillations provenant de l'orthogonalité des états quantiques. D'un autre côté, l'utilisation de l'arsenal KOHN - SHAM pour appréhender la partie « libre », composée essentiellement d'états proches de l'onde plane, peut paraître trop précise et surtout trop coûteuse. L'idée est alors d'utiliser les qualités des deux approches pour décrire chacune des composantes par la méthode la plus adaptée : quantique pour les états liés et semi-classique pour les états libres. Cette technique a déjà été utilisée dans le cadre de l'Atome Moyen hybride [53, 54]. La difficulté réside dans le choix de la « frontière » entre les deux composantes et la description thermodynamique adéquate de la transition. Cette méthode présenterait l'avantage d'une transition continue entre la description quantique à basse température

vers celle sans orbitale à haute température, élargissant le domaine thermodynamique accessible aux calculs quantiques.

Vers une description hybride sans orbitale et hydrodynamique L'un des enjeux futurs est la description multi-échelle de la matière en utilisant les théories adaptées à chaque échelle : atomique quantique, atomique classique et hydrodynamique. Des études sont actuellement en cours pour coupler la dynamique moléculaire classique ou sans orbitale à l'hydrodynamique. Le point d'achoppement est le mélange, dans la zone de recouvrement, d'une description discrète (atomique) et continue du matériau. Nous évoquons, dans ce dernier paragraphe, une idée tout à fait prospective du couplage de l'approche sans orbitale avec l'hydrodynamique, inspirée d'un travail de XU & HANSEN [28, 106], et, DHARMAWARDANA & PERROT [107]. Puisque le problème provient du caractère discret de la composante ionique, pourquoi ne pas traiter celle-ci de manière continue dans le formalisme de la DFT classique ? Les variables pertinentes seraient alors les densités électroniques et ioniques qui peuvent être « recollées » à leur homologues au sein des équations de l'hydrodynamique. La question que peut cependant se poser est de savoir s'il est possible de déterminer une fonctionnelle traduisant les corrélations à N_i -corps, exactes au sein de la dynamique moléculaire.

Calcul de la dérivée fonctionnelle de la correction de gradients

Nous reprenons la fonctionnelle (64) qui correspond à la première correction de gradient de l'énergie libre semiclassique,

$$(228) \quad F[n] = \int d\mathbf{r} h[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}.$$

Il vient

$$(229) \quad \begin{aligned} F[n + n'] - F[n] &= \int d\mathbf{r} h[n + n'] \frac{|\nabla n(\mathbf{r}) + \nabla n'(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r}) + n'(\mathbf{r})} \\ &\quad - \int d\mathbf{r} h[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}. \end{aligned}$$

En développant au premier ordre en $n'(\mathbf{r})$,

$$(230) \quad \begin{aligned} F[n + n'] - F[n] &= \int d\mathbf{r} h[n] \left(\frac{2\nabla n(\mathbf{r}) \cdot \nabla n'(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} - \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^2} n'(\mathbf{r}) \right) \\ &\quad + \int d\mathbf{r} \frac{\delta h[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} n'(\mathbf{r}) + o(n'(\mathbf{r})). \end{aligned}$$

Le premier terme de l'équation (230) peut être intégré par partie

$$(231) \quad \int d\mathbf{r} h[n] \frac{2\nabla n(\mathbf{r}) \cdot \nabla n'(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} = -2 \int d\mathbf{r} \nabla \cdot \left(h[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})} \right) n'(\mathbf{r}).$$

Or

$$(232) \quad \nabla \cdot \left(h[n] \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})} \right) = \frac{\delta h[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} + h[n] \frac{n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}) - |\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^2}.$$

En combinant les équations (230) et (232), il vient

$$\begin{aligned}
 (233) \quad & F[n + n'] - F[n] = \\
 & \int d\mathbf{r} \left[\left(\frac{h[n]}{n(\mathbf{r})} - \frac{\delta h[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} - 2h[n] \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right] n'(\mathbf{r}) \\
 & + o(n'(\mathbf{r})).
 \end{aligned}$$

D'où,

$$(234) \quad \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \left(\frac{h[n]}{n(\mathbf{r})} - \frac{\delta h[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} - 2h[n] \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}.$$

De Thomas-Fermi à Yukawa

L'objet de cet appendice est de démontrer que la théorie YUKAWA est obtenue par une linéarisation du modèle THOMAS-FERMI. Le plasma à une composante est alors introduit comme la limite de polarisation nulle de la théorie YUKAWA.

B.1 Linéarisation de la théorie Thomas-Fermi

Nous rappelons qu'en unités atomiques, la densité électronique THOMAS-FERMI du système soumis au potentiel total $V(\mathbf{r})$ est donnée par

$$n(\mathbf{r}) = -(4\pi)^{-3} \int d\mathbf{g} \left[1 + \exp \beta \left(\frac{|\mathbf{g}|^2}{2} - V(\mathbf{r}) - \mu \right) \right]^{-1}.$$

En l'absence de potentiel extérieur, la densité du gaz de fermions libres s'écrit

$$n_e = -(4\pi)^{-3} \int d\mathbf{g} \left[1 + \exp \beta \left(\frac{|\mathbf{g}|^2}{2} - \mu \right) \right]^{-1}.$$

Le potentiel total est déterminé par l'équation de Poisson

$$(235) \quad -\Delta V(\mathbf{r}) = 4\pi \left[\sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell \delta_{\mathbf{R}_\ell} + n(\mathbf{r}) \right].$$

Dans une région où le potentiel total est faible par rapport au potentiel chimique, la densité électronique peut-être linéarisée

$$n(\mathbf{r}) = n_e + \frac{\partial n_e}{\partial \mu} V(\mathbf{r}) + o(V(\mathbf{r})).$$

L'équation (235) se récrit alors

$$(236) \quad -\Delta V(\mathbf{r}) = 4\pi \left[\sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell \delta_{\mathbf{R}_\ell} + n_e + \frac{\partial n_e}{\partial \mu} V(\mathbf{r}) \right].$$

L'équation (236) est une équation linéaire. L'équation élémentaire lui correspondant est ainsi

$$(237) \quad \Delta V(\mathbf{r})^* + \alpha^2 V(\mathbf{r})^* = \delta_0.$$

Par transformée de FOURIER, la solution du problème élémentaire devient

$$\mathcal{F}V(\mathbf{g})^* = \frac{1}{|\mathbf{g}|^2 + \alpha^2},$$

soit en espace réel,

$$V(\mathbf{r})^* = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\alpha r}}{r}.$$

Finalement, le potentiel total généré par le potentiel extérieur ionique et la distribution électronique est obtenu par convolution de la distribution de charge ionique avec la solution élémentaire, soit

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} Z_\ell \frac{e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell|},$$

avec

$$\alpha = \sqrt{4\pi \frac{\partial |n_e|}{\partial \mu}}.$$

Le système linéarisé correspond donc à un système classique effectif dans lequel les ions interagissent par un potentiel de paire de type YUKAWA et dont l'énergie potentielle s'écrit

$$U_{ii} = \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} Z_\ell Z_{\ell'} \frac{e^{-\alpha |\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|}}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|}$$

L'un des points fondamentaux à remarquer au sein de cette approximation est que sa dérivation est totalement indépendante de la charge des ions. Dès lors, il est possible de restreindre cette approche à une partie de la densité électronique. On scinde alors celle-ci en une composante « liée » et une composante « libre », cette dernière étant traitée par une théorie THOMAS-FERMI linéarisée. Ce sont donc les couples {ions & électrons « liés »} qui interagissent par un potentiel effectif de YUKAWA. La méthode est ainsi dépendante du modèle d'ionisation qui fournit Z .

B.2 Limite de non polarisabilité : l'OCP

Le plasma à une composante ou *One Component Plasma* est l'un des paradigmes de la matière condensée. Celui-ci est obtenu à partir du modèle précédent en supposant que le bain électronique devient insensible au potentiel extérieur, c.-à-d.

$$(238) \quad \alpha = 0.$$

Le bain électronique constitue alors un fond neutralisant et les ions interagissent par potentiel coulombien pur

$$(239) \quad V(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_i} Z \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\ell|}.$$

Dans le modèle OCP, tous les ions sont identiques ce qui explique la factorisation de la charge dans l'équation (239).

Sous cette approximation, la fonction de partition canonique (13) se réécrit

$$(240) \quad \begin{aligned} \mathcal{Q}_i &= \left(\frac{V}{\sqrt{2\pi^{\frac{3}{2}} \hbar^3 \beta^{\frac{3}{2}}}} \right)^{N_i} \prod_{\ell=1}^{N_i} M_\ell^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R}^{N_i} \exp \left(-\beta Z^2 \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \frac{1}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'}|} \right) \\ &= \left(\frac{a V M^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2\pi^{\frac{3}{2}} \hbar^3 \beta^{\frac{3}{2}}}} \right)^{N_i} \int d\mathbf{X}^{N_i} \exp \left(-\Gamma \sum_{\substack{\ell, \ell'=1 \\ \ell \neq \ell'}}^{N_i} \frac{1}{|\mathbf{X}_\ell - \mathbf{X}_{\ell'}|} \right) \end{aligned}$$

où nous avons utilisé les coordonnées réduites $\mathbf{R} = a\mathbf{X}$.

Ainsi la composante potentielle de la fonction de partition ionique est une fonction d'un unique paramètre Γ . Les propriétés de l'OCP sont entièrement déterminées par la constante de couplage, cette propriété en fait un modèle particulier pour représenter la matière condensée.

Les grandeurs dépendantes de la composante potentielle de la fonction de partition sont appelées grandeurs d'excès.

Sommes d'Ewald

C.1 Préliminaires mathématiques

C.1.1 Résolution de l'équation de Poisson d'une gaussienne

Posons $g(x)$ la fonction

$$(241) \quad g(x) = \frac{\alpha^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha^2 x^2}.$$

Notons que la fonction est normalisée suivant

$$(242) \quad \int_0^{+\infty} 4\pi x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\alpha^3}.$$

Le laplacien en coordonnées sphériques s'écrit

$$(243) \quad \Delta f(x) = \frac{1}{x^2} \partial_x (x^2 \partial_x f).$$

Il vient alors l'équation différentielle

$$(244) \quad \frac{1}{x^2} \partial_x (x^2 \partial_x f) = -4\pi g(x)$$

avec les conditions limites

$$(245) \quad \begin{aligned} \lim_{x \rightarrow +\infty} x^2 \partial_x f(x) &= 1 \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} f(x) &= 0. \end{aligned}$$

Posons $u(x) = x^2 \partial_x f(x)$. L'équation 244 s'écrit

$$\begin{aligned}
 (246) \quad 1 - u(x) &= -\frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} t^2 e^{-\alpha^2 t^2} dt \\
 &= -\frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}} \left(\left[-\frac{1}{2\alpha^2} t e^{-\alpha^2 t^2} \right]_x^{+\infty} + \frac{1}{2\alpha^2} \int_x^{+\infty} e^{-\alpha^2 t^2} dt \right) \\
 &= -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[x e^{-\alpha^2 x^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \operatorname{erfc}(\alpha x) \right],
 \end{aligned}$$

où nous avons défini

$$(247) \quad \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} dt.$$

Il s'en suit que

$$(248) \quad \partial_x f(x) = \frac{1}{x^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi} x^2} \left[x e^{-\alpha^2 x^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \operatorname{erfc}(\alpha x) \right].$$

D'où

$$(249) \quad -f(x) = -\frac{1}{x} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[\int_x^{+\infty} \frac{e^{-\alpha t^2}}{t} dt + \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \int_x^{+\infty} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha t)}{t^2} dt \right].$$

Or

$$(250) \quad \int_x^{+\infty} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha t)}{t^2} dt = \left[-\frac{\operatorname{erfc}(\alpha t)}{t} \right]_x^{+\infty} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} \frac{e^{-\alpha t^2}}{t} dt.$$

Par conséquent, il vient

$$\begin{aligned}
 (251) \quad f(x) &= \frac{1}{x} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[\int_x^{+\infty} \frac{e^{-\alpha t^2}}{t} dt + \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha x)}{x} - \int_x^{+\infty} \frac{e^{-\alpha t^2}}{t} dt \right] \\
 &= \frac{1}{x} - \frac{\operatorname{erfc}(\alpha x)}{x} \\
 &= \frac{\operatorname{erf}(\alpha x)}{x}.
 \end{aligned}$$

C.1.2 Transformée de Fourier de la fonction erreur

La convention de transformée de FOURIER tridimensionnelle choisie est

$$(252) \quad \mathcal{F}f(\mathbf{g}) = \int e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Nous nous intéressons donc à la fonction $f(|\mathbf{r}|) = r^{-1}\text{erf}(\alpha r)$. D'après l'équation (244), le laplacien de f est donné par

$$(253) \quad \Delta f(r) = -\frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha^2 r^2}.$$

La transformée de FOURIER de cette équation aboutit à

$$(254) \quad -|\mathbf{g}|^2 \mathcal{F}f(\mathbf{g}) = -4\pi e^{-\frac{|\mathbf{g}|^2}{4\alpha^2}}.$$

L'équation (254) ne permet de déterminer la transformée de FOURIER que pour les vecteurs d'ondes non nul. Il reste à évaluer ce dernier terme qui s'écrit

$$(255) \quad \begin{aligned} \int \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} &= 4\pi \int r \text{erf}(\alpha r) dr \\ &= 4\pi \left[\left[\frac{r^2}{2} \text{erf}(\alpha r) \right]_0^{+\infty} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \int r^2 e^{-\alpha^2 r^2} dr \right] \\ &= -\frac{\pi}{\alpha^2}, \end{aligned}$$

la dernière égalité provenant de l'équation (242).

C.2 Décomposition des interactions

Considérons un ensemble de charge $\{Z_i\}$ aux positions $\{\mathbf{R}_i\}$ et posons $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$. Cette distribution de charge possède une énergie potentielle U donnée par

$$(256) \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_{ij}|}.$$

Nous introduisons la distribution de charge $\rho(\mathbf{r})$ définie par

$$(257) \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_i} Z_i \frac{\alpha^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2},$$

et qui correspond à d'une distribution de charge gaussienne aux positions des particules. D'après le paragraphe précédent, le potentiel V_s créée par cette distribution s'écrit

$$(258) \quad V_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_i} Z_i \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}.$$

Le système de particules initial peut être considéré comme composé de deux sous-systèmes :

- le premier correspond aux particules i écrantées par la distribution de charge gaussienne centrée sur les positions $\{\mathbf{R}_i\}$ et fournit une énergie potentielle

$$\begin{aligned}
 (259) \quad U - \tilde{U} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}|} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|};
 \end{aligned}$$

- le second revient à retrancher l'écrantage précédent

$$(260) \quad \tilde{U} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|}.$$

L'intérêt de cet artifice mathématique est lié aux comportements des fonctions erreur et erreur complémentaire. En effet, le potentiel coulombien étant à décroissance lente ($\sim r^{-1}$), il est nécessaire de prendre en compte l'intégralité des interactions pour décrire correctement le système¹.

Cependant, grâce à l'introduction du découpage précédent, la partie écrantée, générée par la fonction erfc à décroissance rapide, peut être obtenue par une approche de type « plus proches voisins ». La partie non écrantée, bien qu'à décroissance lente, peut être calculée dans l'espace de FOURIER, dans lequel elle présente une décroissance rapide. L'évaluation de cette seconde somme est donnée dans le paragraphe suivant.

C.3 Évaluation du terme d'écrantage

D'après le théorème d'inversion de la transformée de FOURIER, le terme d'écrantage peut être obtenu par

$$(261) \quad \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{1}{(2\pi)^3} \mathcal{F} \left[\mathcal{F} \left(\frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} \right) \right] (-\mathbf{R}_{ij}).$$

1. Dans une approche périodique, qui est traitée dans les paragraphes suivants, il est indispensable de prendre en compte les interactions avec l'infinité des images du volume de simulation. Ce n'est pas le cas pour d'autres types de potentiels (tels que celui de LENNARD - JONES) pour lesquels une sommation des interactions du type « minimum image » est suffisante.

A partir des équations (254) et (255), l'expression du terme écranté est obtenue en espace réciproque par

$$(262) \quad \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{1}{(2\pi)^3} \times \left(\int^{\dagger} e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} d\mathbf{g} - \frac{\pi}{\alpha^2} \right).$$

Le symbole † indique que l'intégrale est effectuée en omettant le terme $\mathbf{g} = 0$.

C.4 Sommes d'Ewald

Compte tenu des paragraphes précédents, l'énergie potentielle d'interaction se réécrit

$$(263) \quad \begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \int^{\dagger} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} d\mathbf{g} \\ &- \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\pi}{\alpha^2}. \end{aligned}$$

L'équation (263) peut être réorganisée en

$$(264) \quad \begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \int^{\dagger} e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} d\mathbf{g} \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \left[-\frac{\pi}{2\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^{N_i} Z_i \right)^2 + \frac{\pi}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^{N_i} Z_i^2 \right]. \end{aligned}$$

Au second terme de cette équation peut être ajouté le cas $i = j$ qui correspond à la valeur

$$\begin{aligned}
 (265) \quad \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \sum_i^{N_i} Z_i^2 \int^\dagger \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} d\mathbf{g} &= \frac{1}{2} \sum_i^{N_i} Z_i^2 \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i^{N_i} Z_i^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\pi}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^{N_i} Z_i^2.
 \end{aligned}$$

Par conséquent l'équation (263) devient

$$\begin{aligned}
 (266) \quad U &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} \\
 &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_i} Z_i Z_j \int^\dagger e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} d\mathbf{g} \\
 &- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^{N_i} Z_i^2 \\
 &- \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\pi}{2\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^{N_i} Z_i \right)^2,
 \end{aligned}$$

ou encore,

$$\begin{aligned}
 (267) \quad U &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij}|)}{|\mathbf{R}_{ij}|} \\
 &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \int^\dagger \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} \left| \sum_{i=1}^{N_i} Z_i e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_i} \right| d\mathbf{g} \\
 &- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^{N_i} Z_i^2 \\
 &- \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\pi}{2\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^{N_i} Z_i \right)^2.
 \end{aligned}$$

C.5 Applications à un système périodique

Nous rappelons qu'afin de simuler un milieu infini, notre système correspond à un volume de simulation $V = L^3$ avec conditions périodiques sur chacune des faces. Dès lors, si $\{\mathbf{R}_i\}$ représentent les positions des particules dans le volume de simulation, les particules dans les boîtes images sont repérées par $\{\mathbf{R}_i + \mathbf{n}\}$ avec $\mathbf{n} = L(\alpha \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_y + \gamma \mathbf{e}_z)$,

$(\alpha, \beta, \gamma) \in \mathbb{N}^3$. De même, les grandeurs étant périodiques, les transformées de FOURIER se réduisent à des séries de FOURIER² dont les vecteurs d'ondes sont de la forme $\mathbf{g} = \frac{2\pi}{L}(\alpha \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_y + \gamma \mathbf{e}_z)$.

C.5.1 Énergie potentielle

Avec les notations précédentes, l'équation (266) devient

$$\begin{aligned}
 (268) \quad U = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i,j=1}^{N_i} Z_i Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|} \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{g} > 0} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} \left| \sum_{j=1}^{N_i} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2 \\
 & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N_i} Z_i^2 \\
 & - \frac{\pi}{2V\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^{N_i} Z_i \right)^2.
 \end{aligned}$$

Notons que

$$(269) \quad \left| \sum_{j=1}^{N_i} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2 = \sum_{i,j=1}^{N_i} \cos \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij}.$$

C.5.2 Force

La force \mathbf{F}_i agissant sur la particule i est obtenue par dérivation de l'énergie potentielle

$$\begin{aligned}
 (270) \quad \mathbf{F}_i = & -\nabla_{\mathbf{R}_i} U \\
 = & \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_i} Z_i Z_j \left(\frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|^2} \right) \frac{\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|^2} \\
 & + \sum_{\mathbf{g} > 0} \frac{4\pi}{g^2} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_{j=1}^{N_i} \sin \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij} \right) \mathbf{g}.
 \end{aligned}$$

2. Nous rappelons que les coefficients de FOURIER sont de la forme $\mathcal{F}(f)(\mathbf{g}) = V^{-1} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r})$ et induisent un facteur V^{-1} à la place du facteur $(2\pi)^{-3}$ par rapport aux équations de la transformée de FOURIER. Il est important de noter que, dans l'équation 265, seul le second terme contient ce facteur !

C.5.3 Tenseur des contraintes

Posons $\tilde{U} = U((1 + \varepsilon)\mathbf{R}, (1 - \varepsilon)\mathbf{g})$. Le tenseur des contraintes $\sigma^{\mu\nu}$ est obtenu par

$$\begin{aligned}
 \sigma^{\mu\nu} &= \left. \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \right|_{\varepsilon_{\mu\nu}=0} \\
 &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=i+1}^{N_i} Z_i Z_j \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|^2} \right) \mathcal{R}^{\mu\nu} \\
 (271) \quad &+ 4\pi \sum_{\mathbf{g} > 0} e^{-\frac{g^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_{j=1}^{N_i} \cos \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{ij} \right) \mathcal{G}^{\mu\nu} \\
 &- \frac{\pi}{2\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^{N_i} Z_i \right)^2
 \end{aligned}$$

avec

$$(272) \quad \mathcal{R}^{\mu\nu} = \frac{(\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n})^\mu (\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n})^\nu}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{n}|^2}$$

et

$$(273) \quad \mathcal{G}^{\mu\nu} = \delta^{\mu\nu} - 2 \left[\frac{1}{4\alpha^2} + \frac{1}{g^2} \right] \mathbf{g}^\mu \mathbf{g}^\nu.$$

Bibliographie

- [1] J. P. HANSEN, I. R. MCDONALD et E. L. POLLOCK :
Statistical-mechanics of dense ionized matter .3. dynamical properties of classical
one-component plasma.
Phys. Rev. A, 11(3):1025–1039, 1975.
- [2] J. DALIGAULT :
Liquid-state properties of a one-component plasma.
Phys. Rev. Lett., 96(6), 2006.
- [3] F. PERROT et M. W. C. DHARMAWARDANA :
Electrical-resistivity of hot dense-plasmas.
Phys. Rev. A, 36(1):238–246, 1987.
- [4] I. KWON, L. COLLINS, J. KRESS et N. TROULLIER :
Electrical conductivities for hot, dense hydrogen.
Phys. Rev. E, 54(3):2844–2851, 1996.
- [5] M. BAUS et J. P. HANSEN :
Statistical-mechanics of simple coulomb-systems.
Phys. Reports-review Section Phys. Lett., 59(1):2–94, 1980.
- [6] S. BASTEA :
Viscosity and mutual diffusion in strongly asymmetric binary ionic mixtures.
Phys. Rev. E, 71(5), 2005.
- [7] G. SALIN et D. GILLES :
Transport coefficients for binary Yukawa mixtures : theory and molecular dynamic
simulations.
J. Phys. A-mathematical General, 39(17):4517–4520, 2006.
- [8] G. SALIN et J. M. CAILLOL :
Equilibrium molecular dynamics simulations of the transport coefficients of the
Yukawa one component plasma.
Phys. Plasmas, 10(5):1220–1230, 2003.
- [9] G. SALIN et J. M. CAILLOL :
Transport coefficients of the Yukawa one-component plasma.
Phys. Rev. Lett., 88(6), 2002.
- [10] J. M. CAILLOL et D. GILLES :
Monte Carlo simulations of the Yukawa one-component plasma.
J. Statistical Phys., 100(5-6):933–947, 2000.

- [11] Kurt BINDER et Dieter W. HEERMANN :
Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction (Springer Series in Solid-State Sciences,).
Springer, Berlin, 2002.
- [12] D. M. CEPERLEY :
Path-integrals in the theory of condensed helium.
Rev. Modern Phys., 67(2):279–355, 1995.
- [13] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS et J. D. JOANNOPOULOS :
Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients.
Rev. Modern Phys., 64(4):1045–1097, 1992.
- [14] M. PARRINELLO :
From silicon to RNA : The coming of age of ab initio molecular dynamics.
Solid State Comm., 102(2-3):107–120, 1997.
- [15] J. CLEROUIN et S. MAZEVET :
Exploring warm dense matter using quantum molecular dynamics.
J. De Physique Iv, 133:1071–1075, 2006.
- [16] L. A. COLLINS, J. D. KRESS, S. F. MAZEVET et M. P. DESJARLAIS :
Quantum molecular dynamics simulations of dense plasmas.
Ieee Transactions On Plasma Science, 33(2):586–587, 2005.
- [17] S. C. WATSON et E. A. CARTER :
Linear-scaling parallel algorithms for the first principles treatment of metals.
Computer Phys. Comm., 128(1-2):67–92, 2000.
- [18] Y. A. WANG, N. GOVIND et E. A. CARTER :
Orbital-free kinetic-energy functionals for the nearly free electron gas.
Phys. Rev. B, 58(20):13465–13471, 1998.
- [19] Y. A. WANG, N. GOVIND et E. A. CARTER :
Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel.
Phys. Rev. B, 60(24):16350–16358, 1999.
- [20] Yan A. WANG et Emily A. CARTER :
Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry (Progress in Theoretical Chemistry & Physics), chapitre 5.
Springer-Verlag GmbH, 2002.
- [21] R. CAR et M. PARRINELLO :
Unified approach for molecular-dynamics and density-functional theory.
Phys. Rev. Lett., 55(22):2471–2474, 1985.
- [22] M. PEARSON, E. SMARGIASSI et P. A. MADDEN :
Abinitio molecular-dynamics with an orbital-free density-functional.
J. Physics-condensed Matter, 5(19):3221–3240, 1993.

- [23] P. HOHENBERG et W. KOHN :
Inhomogeneous electron gas.
Phys. Rev. B, 136(3B):B864, 1964.
- [24] L. H. THOMAS :
The calculation of atomic fields.
Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927.
- [25] E. FERMI :
Zeits. f. Physik, 1928.
- [26] R. P. FEYNMAN, N. METROPOLIS et E. TELLER :
Equations of state of elements based on the generalized fermi-thomas theory.
Phys. Rev., 75(10):1561–1573, 1949.
- [27] G. I. KERLEY :
User’s manual for panda : A computer code for calculating equation of state.
Rapport technique LA 8833, Los Alamos National Laboratory, 1981.
- [28] H. XU et J. P. HANSEN :
Density-functional theory of pair correlations in metallic hydrogen.
Phys. Rev. E, 57(1):211–223, 1998.
- [29] F. PERROT :
Gradient correction to the statistical electronic free-energy at non-zero temperatures - application to equation-of-state calculations.
Phys. Rev. A, 20(2):586–594, 1979.
- [30] R. M. MORE :
Quantum-statistical model for high-density matter.
Phys. Rev. A, 19(3):1234–1246, 1979.
- [31] P. FROMY, C. DEUTSCH et G. MAYNARD :
Thomas-fermi-like and average atom models for dense and hot matter.
Phys. Plasmas, 3(3):714–730, 1996.
- [32] G. ZERAH, J. CLEROUIN et E. L. POLLOCK :
Thomas-fermi molecular-dynamics, linear screening, and mean-field theories of plasmas.
Phys. Rev. Lett., 69(3):446–449, 1992.
- [33] J. CLEROUIN, E. L. POLLOCK et G. ZERAH :
Thomas-fermi molecular-dynamics.
Phys. Rev. A, 46(8):5130–5137, 1992.
- [34] Roger BALIAN :
From Microphysics to Macrophysics : Methods and Applications of Statistical Physics.
Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2006.
- [35] Bernard DEGRANGE :
Introduction à la physique quantique.

- Presses de l'Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [36] N. D. MERMIN :
Thermal properties of inhomogeneous electron gas.
Phys. Rev., 137(5A):1441, 1965.
- [37] W. KOHN et L. J. SHAM :
Self-consistent equations including exchange and correlation effects.
Phys. Rev., 140(4A):1133, 1965.
- [38] S. V. FALEEV, M. van SCHILFGAARDE, T. KOTANI, F. LEONARD et M. P. DES-
JARLAIS :
Finite-temperature quasiparticle self-consistent GW approximation.
Phys. Rev. B, 74(3), 2006.
- [39] Matthias BRACK et Rajat K. BHADURI :
Semiclassical Physics.
Westview Press, 2003.
- [40] E. WIGNER :
On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium.
Physical Review, 40:749–759, juin 1932.
- [41] J. G. KIRKWOOD :
Quantum Statistics of Almost Classical Assemblies.
Phys. Rev., 44:31–37, juillet 1933.
- [42] C. F. von WEIZSÄCKER :
Zur Theorie der Kernmassen.
Zeitschrift für Physik, 96:431–458, 1935.
- [43] J. C. SLATER :
A simplification of the hartree-fock method.
Phys. Rev., 81(3):385–390, 1951.
- [44] P. A. M. DIRAC :
Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom.
Proc. Cambridge Phil. Soc., 26:376–385, 1930.
- [45] Robert G. PARR et Yang WEITAO :
*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Mo-
nographs on Chemistry)*.
Oxford University Press, 2003.
- [46] J. P. PERDEW et A. ZUNGER :
Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron
systems.
Phys. Rev. B, 23(10):5048–5079, 1981.
- [47] B. HOROVITZ et W. THIEBERG.R :
Exchange integral and specific-heat of electron-gas.
Physica, 71(1):99–105, 1974.

- [48] S. ICHIMARU, H. IYETOMI et S. TANAKA :
Statistical physics of dense-plasmas - thermodynamics, transport-coefficients and dynamic correlations.
Phys. Reports-review Section Phys. Lett., 149(2-3):91–205, 1987.
- [49] J. F. DANIEL, L. KAZANDJIAN et G. ZERAH :
Equation of state and sound velocity of a helium plasma by Thomas-Fermi-Dirac molecular dynamics.
Phys. Plasmas, 13(9), 2006.
- [50] W. R. JOHNSON, C. GUET et G. F. BERTSCH :
Optical properties of plasmas based on an average-atom model.
J. Quantitative Spectr. & Radiative Transfer, 99(1-3):327–340, 2006.
- [51] E. TELLER :
On stability of molecules in thomas-fermi theory.
Rev. Modern Phys., 34(4):627–631, 1962.
- [52] W. R. JOHNSON :
Fortran program for temperature-dependent thomas-fermi atom, 2002.
<http://www.nd.edu/~johnson/>.
- [53] B. F. ROZSNYAI :
Relativistic hartree-fock-slater calculations for arbitrary temperature and matter density.
Phys. Rev. A, 5(3):1137, 1972.
- [54] D. A. LIBERMAN :
Self-consistent field model for condensed matter.
Phys. Rev. B, 20(12):4981–4989, 1979.
- [55] R. P. FEYNMAN :
Forces in Molecules.
Phys. Rev., 56:340–343, août 1939.
- [56] T. BLESKI et B. CICHOCKI :
Variational theory of average-atom and superconfigurations in quantum plasmas.
Phys. Rev. E, 75(5), 2007.
- [57] William H. PRESS, Brian P. FLANNERY, Saul A. TEUKOLSKY et William T. VETTERLING :
"Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing".
- [58] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN :
Solid State Physics.
Brooks Cole, 1976.
- [59] O. H. NIELSEN et R. M. MARTIN :
Quantum-mechanical theory of stress and force.
Phys. Rev. B, 32(6):3780–3791, 1985.

- [60] B. BERNU et P. VIEILLEFOSSE :
Transport-coefficients of classical one-component plasma.
Phys. Rev. A, 18(5):2345–2355, 1978.
- [61] M. E. TUCKERMAN, C. J. MUNDY et G. J. MARTYNA :
On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems.
Europhysics Lett., 45(2):149–155, 1999.
- [62] P. MINARY, G. J. MARTYNA et M. E. TUCKERMAN :
Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. I. Biophysical
and path integral molecular dynamics.
J. Chem. Phys., 118(6):2510–2526, 2003.
- [63] P. MINARY, G. J. MARTYNA et M. E. TUCKERMAN :
Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. II. Ab initio
molecular dynamics.
J. Chem. Phys., 118(6):2527–2538, 2003.
- [64] F. LAMBERT, J. CLEROUIN et G. ZERAH :
Very-high-temperature molecular dynamics.
Phys. Rev. E, 73(1), 2006.
- [65] H. JIANG et W. T. YANG :
Conjugate-gradient optimization method for orbital-free density functional calcu-
lations.
J. Chem. Phys., 121(5):2030–2036, 2004.
- [66] William GROPP, Ewing LUSK et Anthony SKJELLUM :
*Using MPI - 2nd Edition : Portable Parallel Programming with the Message Pas-
sing Interface (Scientific and Engineering Computation)*.
The MIT Press, 1999.
- [67] Matteo FRIGO et Steven G. JOHNSON :
The design and implementation of FFTW3.
Proceedings of the IEEE, 93(2):216–231, 2005.
special issue on "Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation".
- [68] Richard M. MARTIN :
Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods.
Cambridge University Press, 2004.
- [69] N. TROULLIER et J. L. MARTINS :
Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations.
Phys. Rev. B, 43(3):1993–2006, 1991.
- [70] J. I. PENMAN, J. G. CLEROUIN et P. G. ZERAH :
Equation of state of a hydrogen plasma by density-functional molecular-dynamics.
Phys. Rev. E, 51(6):R5224–R5227, 1995.
- [71] S. MAZEVET, F. LAMBERT, F. BOTTIN, G. ZERAH et J. CLEROUIN :

- Ab initio molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semi-classical thomas-fermi regime.
Phys. Rev. E, 75(5), 2007.
- [72] G. MAYNARD, F. LAMBERT, N. ANDREEV, B. ROBILLART, A. BOUDA, J. CLÉROUIN, B. CROS, A. LENGLET, T. MOCEK et S. SEBBAN :
Determination of the ion temperature in a plasma created by optical field ionization.
Contributions to Plasma Physics, 2007.
To be published.
- [73] S. MAZEVET, J. CLEROUIN, V. RECOULES, P. M. ANGLADE et G. ZERAH :
Ab-initio simulations of the optical properties of warm dense gold.
Phys. Rev. Lett., 95(8), 2005.
- [74] Jean-Pierre HANSEN et I.R. McDONALD :
Theory of Simple Liquids, Third Edition.
Academic Press, 2006.
- [75] V. RECOULES et J. P. CROCOMBETTE :
Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum.
Phys. Rev. B, 72(10), 2005.
- [76] G. V. CHESTER et A. THELLUNG :
Law of wiedemann and franz.
Proc. Phys. Soc. London, 77(497):1005–1013, 1961.
- [77] X. GONZE, G.-M. RIGNANESE, M. VERSTRAETE, J.-M. BEUKEN, Y. POUILLON, R. CARACAS, F. JOLLET, M. TORRENT, G. ZERAH, M. MIKAMI, Ph. GHOSSEZ, M. VEITHEN, J.-Y. RATY, V. OLEVANO, F. BRUNEVAL, L. REINING, R. GODBY, G. ONIDA, D.R. HAMANN, et D.C. ALLAN :
A brief introduction to the abinit software package.
Zeit. Kristallogr., 200:558–562, 2005.
- [78] F. BOTTIN et G. ZERAH :
Formation enthalpies of monovacancies in aluminum and gold under the condition of intense laser irradiation.
Phys. Rev. B, 75(17):174114, 2007.
- [79] Shalom ELIEZER, A. K. GHATAK, Heinrich HORA et Edward TELLER :
Fundamentals of Equations of State.
World Scientific Publishing Company, 2002.
- [80] F. LAMBERT, J. CLEROUIN et S. MAZEVET :
Structural and dynamical properties of hot dense matter by a Thomas-Fermi-Dirac molecular dynamics.
Europhysics Lett., 75(5):681–687, 2006.
- [81] G. KRESSE et J. HAFNER :
Abinitio molecular-dynamics for liquid-metals.
Phys. Rev. B, 47(1):558–561, 1993.

- [82] G. KRESSE et D. JOUBERT :
From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.
Phys. Rev. B, 59(3):1758–1775, 1999.
- [83] J. P. HANSEN et I. R. MCDONALD :
Statistical-mechanics of dense ionized matter .4. density and charge fluctuations
in a simple molten-salt.
Phys. Rev. A, 11(6):2111–2123, 1975.
- [84] J. M. CAILLOL et D. GILLES :
Numerical simulations of screened Coulomb systems. A comparison between hy-
perspherical and periodic boundary conditions.
J. Statistical Phys., 100(5-6):905–932, 2000.
- [85] J. M. CAILLOL et D. GILLES :
Monte Carlo simulations of the screening potential of the Yukawa one-component
plasma.
J. Phys. A-mathematical General, 36(22):6243–6249, 2003.
- [86] D. ALFE et M. J. GILLAN :
First-principles calculation of transport coefficients.
Phys. Rev. Lett., 81(23):5161–5164, 1998.
- [87] J. WALLENBORN et M. BAUS :
Kinetic-theory of shear viscosity of a strongly coupled classical one-component
plasma.
Phys. Rev. A, 18(4):1737–1747, 1978.
- [88] J. M. ZIMAN :
Principles of the Theory of Solids.
Cambridge University Press, 1979.
- [89] R. KUBO :
Statistical-mechanical theory of irreversible processes .1. general theory and simple
applications to magnetic and conduction problems.
J. Phys. Soc. Japan, 12(6):570–586, 1957.
- [90] Ryogo KUBO, Morikazu TODA et Natsuki HASHITSUME :
Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics.
Springer, Berlin, 1998.
- [91] Noëlle POTTIER :
Physique statistique hors d'équilibre : équation de boltzmann, réponse linéaire.
Centre pour la Communication Scientifique Directe, 2000.
<http://cel.archives-ouvertes.fr/>.
- [92] H. J. MONKHORST et J. D. PACK :
Special points for brillouin-zone integrations.
Phys. Rev. B, 13(12):5188–5192, 1976.
- [93] J. S. ROUSSEAU, J. C. STODDART et N. H. MARCH :

- Electrical resistivity of liquid-metals.
J. Phys. Part C Solid State Phys., 5(14):L175, 1972.
- [94] J. S. ROUSSEAU, J. C. STODDART et N. H. MARCH :
Electron states and electrical resistivity in liquid metals .
In S. TAKEUCHI, éditeur : *The properties of Liquid Metals*, pages 249–262. Taylor
& Francis LTD, 1972.
- [95] R. EVANS, B. L. GYORFFY, N. SZABO et J. M. ZIMAN :
On the resistivity of liquid transition metals.
In S. TAKEUCHI, éditeur : *The properties of Liquid Metals*, pages 319–331. Taylor
& Francis LTD, 1972.
- [96] S. ICHIMARU et S. TANAKA :
Theory of interparticle correlations in dense, high-temperature plasmas .5. electric
and thermal-conductivities.
Phys. Rev. A, 32(3):1790–1798, 1985.
- [97] C. COHEN-TANNOUDJI, B. BIU et F. LALOË :
Mécanique quantique, Tome II.
2000.
- [98] F. PERROT et M. W. C. DHARMA-WARDANA :
Theoretical issues in the calculation of the electrical resistivity of plasmas.
Int. J. Thermophysics, 20(4):1299–1311, 1999.
- [99] W. DAUGHTON :
Equation of state and electrical resistivity in strongly coupled high-Z plasmas.
2000.
- [100] J. L. MILOVICH, P. AMENDT, M. MARINAK et H. ROBEY :
Multimode short-wavelength perturbation growth studies for the National Ignition
Facility double-shell ignition target designs.
Phys. Plasmas, 11(4):1552–1568, 2004.
- [101] R. M. MORE, K. H. WARREN, D. A. YOUNG et G. B. ZIMMERMAN :
A new quotidian equation of state (qeos) for hot dense matter.
Phys. Fluids, 31(10):3059–3078, 1988.
- [102] J. P. HANSEN, I. R. MCDONALD et P. VIEILLEFOSSE :
Statistical-mechanics of dense ionized matter .8. dynamical properties of binary
ionic mixtures.
Phys. Rev. A, 20(6):2590–2602, 1979.
- [103] F. LEQUEUX et A. AJDARI :
Averaging rheological quantities in descriptions of soft glassy materials.
Phys. Rev. E, 6303(3), 2001.
- [104] Richard P. FEYNMAN, Robert B. LEIGHTON et Matthew SANDS :
Quantum Mechanics.
Benjamin-Cummings, 2005.

- [105] A. DOMPS, P. G. REINHARD et E. SURAUD :
Time-dependent Thomas-Fermi approach for electron dynamics in metal clusters.
Phys. Rev. Lett., 80(25):5520–5523, 1998.
- [106] H. XU et J. P. HANSEN :
Structural and thermodynamic properties of spin-polarized fluid hydrogen.
Phys. Plasmas, 9(1):21–27, 2002.
- [107] M. W. C. DHARMAWARDANA et F. PERROT :
Density-functional theory of hydrogen plasmas.
Phys. Rev. A, 26(4):2096–2104, 1982.

Liste des publications

- [1] F. LAMBERT, J. CLÉROUIN et G. ZÉRAH :
Very-high-temperature molecular dynamics.
Phys. Rev. E, 73(1), 2006.
- [2] F. LAMBERT, J. CLÉROUIN et S. MAZEVET :
Structural and dynamical properties of hot dense matter by a Thomas-Fermi-Dirac
molecular dynamics.
Europhysics Lett., 75(5):681–687, 2006.
- [3] S. MAZEVET, F. LAMBERT, F. BOTTIN, G. ZÉRAH et J. CLÉROUIN :
Ab initio molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semi-
classical Thomas-Fermi regime.
Phys. Rev. E, 75(5), 2007.
- [4] D. GILLES, F. LAMBERT, J. CLÉROUIN et G. SALIN :
Yukawa Monte Carlo and Orbital Free Molecular Dynamics approaches for the equa-
tion of state and structural properties of hot dense matter.
High Energy Density Physics, 3(1-2):95–98, 2007.
- [5] F. LAMBERT, J. CLÉROUIN, S. MAZEVET et D. GILLES :
Properties of Hot Dense Plasmas by Orbital-Free Molecular Dynamics.
Contributions to Plasma Phys., 47(4-5):272–280, 2007.
- [6] G. MAYNARD, F. LAMBERT, N. ANDREEV, B. ROBILLAR, A. BOUDAA, J. CLÉ-
ROUIN, B. CROS, A. LENGLET, T. MOCEK et S. SEBBAN :
Determination of the Ion Temperature in a Plasma Created by Optical Field Ioni-
zation .
Contributions to Plasma Phys., 47(4-5):352–359, 2007.

Résumé

Les propriétés microscopiques des plasmas chauds et denses – plasmas couplés – constituent un domaine d’étude essentiellement exploré par les théories classiques telles que le plasma à une composante, théorie basée sur un certain nombre de paramètres ajustables, en particulier l’ionisation.

Nous nous proposons, dans ce travail de thèse, d’aborder cette thématique par une approche sans paramètre basée sur le couplage cohérent de la dynamique moléculaire classique des noyaux et de la théorie de la fonctionnelle de la densité sans orbitale pour les électrons. La composante électronique est ainsi représentée par une énergie libre semiclassique dont la seule variable pertinente est la densité locale.

Ce modèle a été validé par comparaison avec une méthode *ab initio*, la dynamique moléculaire quantique, qui décrit également le fluide électronique par une énergie libre mais exprimée au moyen d’une théorie quantique de particules indépendantes. Suite à cette validation, la dynamique moléculaire sans orbitale a été mise à profit pour évaluer l’équation d’état, à l’équilibre thermodynamique, de plasmas de bore et de fer à très haute température et densité. De plus, des comparaisons avec les modèles classiques ont été entreprises sur les propriétés structurales et dynamiques. Enfin, les lois de mélange d’équations d’état ou de coefficient de transport ont été vérifiées par simulation directe d’un plasma constitué de deutérium et de cuivre.

Mots-clé Plasma, dynamique moléculaire, DFT, approximation de THOMAS-FERMI, équation d’état, coefficient de transport, mélange

Abstract

The microscopic properties of hot and dense plasmas stays a field essentially studied thanks to classical theories like the One Component Plasma, models which rely on free parameters, particularly ionisation.

In order to investigate these systems, we have used, in this PhD work, a semiclassical model, without free parameters, that is based on coupling consistently classical molecular dynamics for nuclei and orbital free density functional theory for the electrons. The electronic fluid is represented by a free energy entirely determined by the local density.

This approximation was validated by a comparison with an *ab initio* technique, quantum molecular dynamics. This one is identical to the previous except for the description of free energy that depends on a quantum-independent-particle model. Orbital free molecular dynamics was then used to compute equation of state of boron and iron plasmas in the hot and dense regime. Furthermore, comparisons with classical theories were performed on structural and dynamical properties. Finally, equation of state and transport coefficients mixing laws were studied by direct simulation of a plasma composed of deuterium and copper.

Keywords Plasma, molecular dynamics, DFT, Thomas-Fermi approximation, equation of state, transport coefficient, mixture